

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Student:

Iva Galić

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:

Iva Galić

Zagreb, 2015.



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE**



Sveučilište za povjerenstvo za završne i diplomsko ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje
Datum: 25-02-2015 Prilog
Klasa: 602-04/15-6/3
Urbroj: 15-1703-15-65

ZAVRŠNI ZADATAK

Studentica: **IVA GALIĆ**

Mat. br.: 0035169523

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Kemijska analiza i metalografsko ispitivanje završenog spoja
nehrdajućeg martenzitnog čelika**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Chemical analysis and metallographic examination of martensitic
stainless steel welded joint**

Opis zadatka:

U svrhu dokazivanja kvalitete završenog spoja, uz ostala ispitivanja i kontrole, provode se kemijska i metalografska analiza. Može se opravdano reći da je određivanje kemijskog sastava i metalografsko ispitivanje nezaobilazno u svakoj ozbiljnijoj analizi utjecajnih čimbenika pri zavarivanju.

U radu je potrebno napraviti sljedeće:

- odrediti kemijski sastav osnovnog materijala i metala zavara,
- pripremiti ispitne uzorke za makroskopsko i mikroskopsko ispitivanje završenog spoja,
- vizualno analizirati zavara (makroskopski),
- napraviti kvalitativnu i kvantitativnu analizu mikrostrukture osnovnog materijala, zone utjecaja topline i metala zavara,
- ispitati mikrotvrdoću karakterističnih područja na zavaru.

Na temelju dobivenih rezultata donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

25. studenog 2014.

Zadatak zadala:

Rede

Prof. dr. sc. Vera Rede

Rok predaje rada:

1. rok: 26. veljače 2015.

2. rok: 17. rujna 2015.

Predviđeni datumi uhrano:

1. rok: 3., 3., i 4. ožujka 2015.

2. rok: 21., 22., i 23. rujna 2015.

Predsjednik Povjerenstva:

Zoran Kunica

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno na temelju znanja stečenih na Fakultetu strojarstva i brodogradnje služeći se navedenom literaturom.

Sadržaj:

1. Uvod.....
2. Nehrđajući čelici.....
2.1. Svojstva, dobivanje i primjena.....
3. Martenzitni nehrđajući čelici.....
3.1. Martenzitna mikrostruktura.....
3.2. Svojstva, dobivanje i primjena.....
3.2.1. Formiranje mikrostrukture martenzitnih čelika.....
3.3. Toplinska obrada.....
3.3.1. Sferoidizacijsko (meko) žarenje.....
3.3.2. Austenitizacija.....
3.3.3. Gašenje.....
3.3.4. Duboko hlađenje.....
3.3.5. Visokotemperaturno popuštanje.....
3.4. Zavarivanje martenzitnih čelika.....
3.4.1. Primjenjivi postupci zavarivanja.....
3.4.2. Dodatni materijali.....
3.4.3. Zaštita od oksidacije.....
4. Kemijska postojanost martenzitnih čelika.....
4.1. Rupičasta korozija.....
4.2. Korozija u procjepu.....
4.3. Napetosna korozija.....
5. Metalografsko ispitivanje zavarenog spoja.....
6. Eksperimentalni dio.....
6.1. Cilj rada i provođenje ispitivanja.....
6.2. Materijal za ispitivanje.....
6.2.1. Osnovni materijal.....
6.2.2. Dodatni materijal.....
6.2.3. Zavareni spoj.....
6.3. Priprema uzorka.....
6.4. Analiza mikrostrukture.....
6.4.1. Kvalitativna analiza mikrostrukture.....
6.4.1.1. Nagriženo stanje.....
6.4.2. Kvantitativna analiza mikrostrukture.....

6.4.2.1. Volumni udjeli mikrostrukturnih faza.....	
6.4.2.2. Mikrotvrdoća HV 10.....	
7. Analiza mikrostrukture.....	
7.1. Osvrt na analizu mikrostrukture.....	
8. Zaključak.....	
9. Literatura.....	

POPIS OZNAKA

HRB - tvrdoća po Rockwell-u B

HV - tvrdoća po Vickers-u

KV - udarni rad loma po Charpy-u, za epruvetu sa V urezom

$R_{p0,2}$ - konvencionalna granica razvlačenja

HB- tvrdoća po Brinell-u

A- jakost struje

V- napon

Sažetak

U završnom radu provedena je kemijska analiza i metalografsko ispitivanje zavarenog spoja nehrđajućeg martenzitnog čelika. Rad je podijeljen u dva dijela, teoretski i eksperimentalni.

U teoretskom dijelu opisani su martenzitni nehrđajući čelici, postupak dobivanja i primjena te metalografski postupak ispitivanja zavarenog spoja.

U eksperimentalnom dijelu provedeno je određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala i metala zavara na uzorku martenzitnog nehrđajućeg čelika, X3CrNiMo 13-4, priprema ispitnog uzorka za makroskopsko i mikroskopsko ispitivanje, vizualna analiza zavara, kvantitativna i kvalitativna analiza mikrostrukture osnovnog materijala, zone utjecaja topline (ZUT) i metala zavara. Uz to provedeno je ispitivanje mikrotvrdoće karakterističnih područja na zavaru, a na temelju dobivenih rezultata i provedene analize doneseni su odgovarajući zaključci.

1. Uvod

Nehrđajući čelik ili korozijski postojani čelik je slitina željeza i najmanje 12 % kroma (moderni nehrđajući čelici sadrže i do 30% kroma), za razliku od običnog čelika koji brzo oksidira na zraku (oksid je crvene boje) ako nije na neki zaštićen od korozije. Osim legiranja s najmanje 10,5% kroma, da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan), mora biti ispunjen još jedan uvjet, a to je postojanje homogene monofazne feritne, austenitne ili martenzitne mikrostrukture, radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektropotencijalom od potencijala osnovne mase. Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Nehrđajući su čelici razvijeni između 1904. i 1915.godine. Od istraživača koji su sudjelovali u ovom otkriću treba izdvojiti Leona Guilleta, Philipa Monartza, Benno Straussa, Eduarda Maurera, Harry Brearleya i Elwooda Haynesa. Rani su tržišni nazivi za nehrđajuće čelike Staybrite steel, Allegheny metal i Nirosta steel. Prvi njemački patent javlja se 1912., dok se prvi američki patent javlja 1915.

Visokolegirani korozijski postojani čelici nalaze svoju sve širu primjenu u brojnim industrijskim područjima, arhitekturi i građevinarstvu, medicini i dr., a jedno od značajnijih područja njihove primjene je i izrada različitih zavarenih konstrukcija izloženih morskom okolišu npr. u brodogradnji, off shore tehnici i sl..

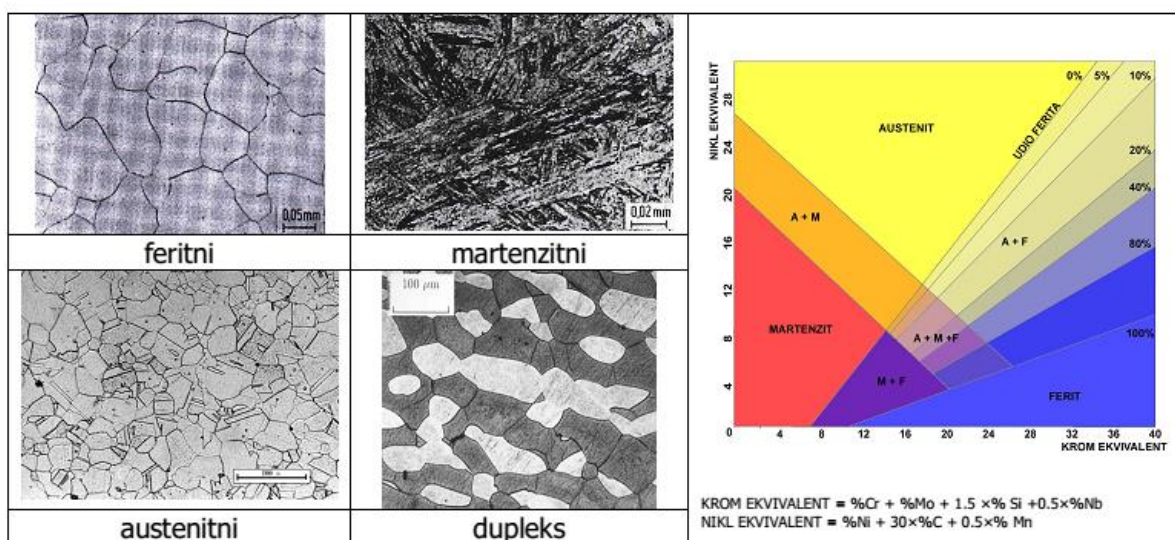
Iako se ovi materijali zavaruju bez značajnijih poteškoća ukoliko se uvažavaju njihove specifičnosti poput npr. izražene sklonosti deformacijama, kao posljedica unosa topline tijekom zavarivanja može doći do znatnog smanjenja korozijske otpornosti, što u okolišu kakav je more i morska atmosfera može dovesti do intenzivnih lokalnih korozijskih oštećenja u područjima zavarenih spojeva – zonama strukturnih i površinskih nehomogenosti.

U radu su prikazana osnovna svojstva pojedinih skupina nehrđajućih čelika, posebnosti kada je u pitanju njihovo zavarivanje te su dani primjeri korozijskih oštećenja u područjima zavarenih spojeva uz prikaz mogućnosti njihovog izbjegavanja.

2. Nehrđajući čelici

2.1. Svojstva, dobivanje i primjena

Nehrđajući čelik (eng. stainless steel) naziv je koji se koristi još od najranijih faza razvoja ovih čelika (početak XX. stoljeća). S početka prihvaćen kao generičko ime, danas označava široki raspon različitih vrsta i kvaliteta čelika otpornih na koroziju. Obilježava ih minimalni udio kroma od 10,5 % kao i dodatak ostalih legirajućih elemenata poput nikla, molibdena, titana, dušika, kojima se bilo modificira njihova struktura, ili postižu svojstva veće korozijske postojanosti, poboljšava obradivost, čvrstoća ili pak žilavost nasnižanim (kriogenim) temperaturama. U osnovi, danas, poznajemo četiri osnovne grupe -vrste nehrđajućih čelika, pri čemu je podjela izvršena na osnovi njihovih mikrostrukturnih obilježja. Tako postoje martenzitni, feritni, austenitni i dupleks (austenitno – feritni) nehrđajući čelici (slika 1). Dodatno, navedena podjela može se proširiti ako se uzme u obzir i mogućnost očvršćavanja, pa tako postoji i peta skupina nehrđajućih čelika - tzv. precipitacijski očvrstivi čelici.



Slika 1: Karakteristične mikrostrukture pojedinih grupa nehrđajućih čelika i Schaefflerov dijagram koji prikazuje kako struktura nehrđajućih čelika ovisi o omjerima krom i nikal-ekvivalentnih legiranih elemenata

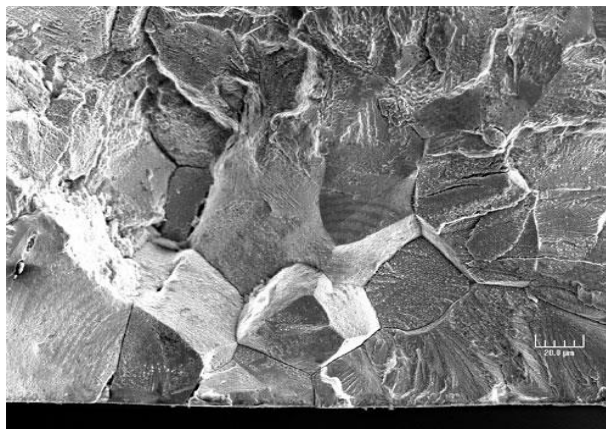
Feritni nehrđajući čelici

Legure iz ove skupine sadrže uobičajeno 11-17 % Cr, uz dodatak nekih drugih legiranih elemenata (npr. Mo, Si, Al, Ti ili Nb). Sumpor i selen mogu se dodati kako bi se poboljšala strojna obradivost, a udio austenitizirajućih elemenata (C, N i Ni) vrlo je mali. Feritni nehrđajući čelici su feromagnetični i ne mogu očvrstnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju faznu pretvorbu. Njihove granica razvlačenja kreću se od 275-350 N/mm², vlačna čvrstoća 415-585 N/mm², a duktilnost 20-35%.

Slaba čvrstoća i osjetljivost na senzibilizaciju ograničavaju njihovu obradljivost i upotrebu. Čvrstoća na povišenim temperaturama slabija je nego kod austenitnih čelika. Prednost ove skupine čelika je otpornost na koroziju i oksidaciju uz relativno nisku cijenu, pa se tako koriste npr. u uvjetima izloženosti dušičnoj kiselini, u obradi voda, preradi hrane i arhitekturi. Ugrađuju se u postrojenja u kojima je otvorena opasnost od pojave napetosne korozije, gdje ne mogu zadovoljiti austenitni čelici.

Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici zbog svoje dobre korozijske postojanosti, dobre obradljivosti, izvrsne zavarljivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najčešće su korištena vrsta nehrđajućih čelika. Upotrebljavaju se u svim granama industrije, građevinarstvu, za izradu različitih upotrebnih i ukrasnih predmeta. Osnovni austenitni nehrđajući čelik je UNS S30400 (AISI 304) ili 18-8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18% kroma i 8.5% nikla, uključujući manje količine ugljika, dušika, mangana i silicija. Od osnovnog 18-8 austenitnog čelika razvijeno je desetak novih legura, a bazira se na dodavanju npr. molibdena i dušika radi bolje otpornosti na koroziju. Njihovu upotrebu donekle otežava mogućnost pojave senzibilizacije prilikom postupka zavarivanja što može imati za posljedicu pojavu interkristalne korozije, fenomena koji se na zavarenim konstrukcijama javljao često u početnom razdoblju korištenja ovih materijala i ograničavao njegovu širu primjenu.



Slika 2: Interkristalna korozija na primjeru mikrostrukture nehrđajućeg čelika AISI 304L

Senzibilizacija se može izbjeći odabirom stabiliziranih čelika niskog sadržaja ugljika. Jednako tako, ovi materijali nerijetko su podložni i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima (rupičasta, napetosna, korozija u procjepu), te odabir pojedine vrste – tj. kvalitete austenitnog nehrđajućeg čelika treba pažljivo izvršiti.

Dupleks nehrđajući čelici

Dupleks nehrđajući čelici počinju se primjenjivati od 1930. g. iako tek 1970-ih ulaze u masovnu upotrebu zbog povećane upotrebe AOD postupka kojim je omogućena proizvodnja legura sa izuzetno niskim udjelom ugljika te precizan nadzor nad sastavom

legure tokom cijelog procesa proizvodnje. Struktura im je dvofazna i sastoji se od otprilike 50% ferita i 50% austenita. Ovi čelici pokazali su povećanu otpornost prema napetostnoj koroziji i utjecaju klorida te imaju bolju otpornost na opću rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike. Čvrstoća ovih čelika je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika. Dupleks nehrđajuće čelike moguće je podijeliti u tri generacije.

Glavna razlika između prve i druge generacije je u tome da druga generacija sadrži namjerno dodan dušik, između 0,1 i 0,25%. Dok je obilježje treće generacije $PREN > 40$. Pritom, PREN, tj. djelotvorna suma koja se često uzima u obzir kada se procjenjuje otpornost rupičastoj koroziji, računa se prema izrazu:

$$PREN = \%Cr + 3,3x(\%Mo) + 30x(\%N).$$

Danas se najčešće oznaka duplex upotrebljava za čelike koji sadrže 22% Cr, a superduplex za čelike sa sadržajem kroma 25%.

Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici sadrže 11-13% Cr te do 1,2% ugljika, feromagnetični su i mogu očvrstnuti postupcima toplinske obrade. Male količine nikla dodaju se za poboljšanje korozijske otpornosti, a sumpor i selen za obradivost. Najveći nedostatak martenzitnih čelika je osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima. Također imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura.

No, zbog otpornosti na koroziju te visokog sadržaja ugljika koji osigurava otpornost na trošenje koriste se za izradu kotrljajućih elemenata kugličnih ležajeva, oštrica noževa, kirurškog i zubarskog alata, turbinskih lopatica i dijelova za rad na visokim temperaturama (npr. cijevi generatora pare).

3. Martenzitni nehrđajući čelici

3.1. Martenzitna mikrostruktura

Martenzit je prezasićena kruta otopina ugljika u volumno centriranoj tetragonalnoj kristalnoj rešetci željeza. Nastaje kada se čelik austenitne mikrostrukture ohladi na određenu, dovoljno nisku temperaturu (M_s - temperatura početka stvaranja martenzita; M_f - temperatura završetka stvaranja martenzita) donjom kritičnom brzinom hlađenja. U mikrostrukтури takvog tzv. kaljenog čelika, martenzit se javlja u obliku nakupina igličastih kristala, koji se sijeku pod određenim kutovima. Pretvorba je bez difuzije, zavisna samo o temperaturi, a ne i o vremenu (atermička reakcija). Nestabilan je, tvrd je oko 728 HB (tvrdoća po Brinellu) i krhak, te je odgovoran za veliku tvrdoću kaljenih čelika. Martenzit ima najveći specifični obujam u odnosu na sve mikrostrukturne faze čelika.

Ukoliko se čelik hladi s povećanom brzinom nedostatno je vrijeme za završetak procesa difuzije; ili ovaj proces ne započinje, zbog pada temperature na onu vrijednost kod koje je difuzija "beskonačno" spora. To se često događa u proizvodnji, gdje uslijed ubrzanog hlađenja fazni preobražaji nastupaju pri nižim temperaturama od ravnotežnih ili do njih uopće ne dolazi. Mikrostruktura takvog čelika razlikuje se od one koju daje ravnotežni dijagram stanja, tim više što je veća brzina hlađenja, a ovisi još o sastavu legure i temperaturi zaustavljanja brzog hlađenja. Kod malih brzina hlađenja ($< 50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$) linije Ar3 i Ar1 su značajno udaljene. Ispod linije Ar3 izlučuje se proeutektoidni ferit, a kod Ar1 preostali austenit pretvara se u perlit.

S povećanjem brzine hlađenja u ovom području izdvaja se sve manje ferita. Kod brzine hlađenja od $50\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ dolazi do spajanja dviju linija u jednu točku, jer se više ne izdvaja proeutektoidni ferit, već nastaje samo finolamelarni perlit. Struktura nastalog perlita tako je fino heterogena, da pod mikroskopom malog povećanja izgleda homogena i različita od strukture perlita. Taj strukturni sastojak čelika dobio je svojevremeno naziv sorbit, prema engleskom metalurgu Henry Clifton Sorbyu, koji se danas više ne upotrebljava.

Daljnjim porastom brzine hlađenja smanjuje se temperatura Ar1. Kod brzine hlađenja od $250\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ dolazi do nagle promjene mikrostrukture. Pored perlita koji nastaje kod $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ar') pojavljuje se novi mikrostrukturni sastojak čelika martenzit kod $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Ms), koji je dobio naziv prema njemačkom metalurgu Adolfu Martensu. On nastaje kada se čelik austenitne strukture ohladi na određenu, dovoljno nisku temperaturu Ms (temperaturu početka stvaranja martenzita) brzinom hlađenja koja se naziva donja kritična brzina hlađenja. U mikrostrukтури takvog tzv. kaljenog čelika martenzit se javlja u obliku nakupina igličastih kristala, koji se sijeku pod određenim kutevima.

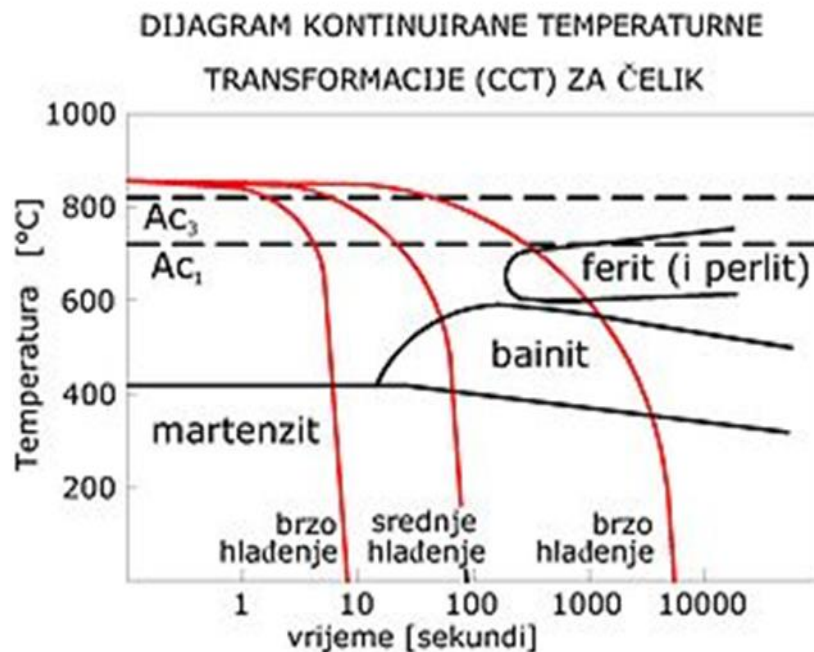
Kod martenzitne reakcije transformira se γ -faza s plošno centriranom kubičnom kristalnom rešetkom u α -fazu s bazno-centriranom tetragonskom rešetkom. Uslijed velike brzine hlađenja i pada temperature brzina difuzije približava se praktički nuli, pa ugljik više nema mogućnosti da difundira kroz kristalnu rešetku ferita ($\alpha\text{-Fe}$). Zbog viška atoma ugljika u prezasićenoj čvrstoj otopini kubična struktura $\alpha\text{-Fe}$ deformira se u tetragonsku. Tetragonska kristalna struktura martenzita zapravo je prezasićena čvrsta otopina ugljika u $\alpha\text{-Fe}$. Nastala struktura ima određenu unutrašnju napetost, kojom se objašnjavaju visoka tvrdoća i otpornost martenzita prema nagrizanju s metalografskim reagensima.

Martenzitna transformacija ne nastaje procesom difuzije već spada u veoma brze, nedifuzijske procese. Temperatura početka stvaranja martenzita Ms ne ovisi o brzini hlađenja, već o sastavu legure, temperaturi s koje se čelik hladi (temperaturi kaljenja) i postupku kojem je čelik podvrgnut prije samog hlađenja. Ipak, da bi uopće mogao nastati martenzit mora biti dosegnuta i određena brzina hlađenja (donja kritična brzina hlađenja).

S porastom brzine hlađenja između donje i gornje kritične brzine ne mijenja se mikrostruktura čelika, već samo odnos između udjela perlita i martenzita.

Pod mikroskopom relativno malog povećanja vide se tamne mrlja u obliku rozeta (tj. perlit koji se lako nagriza s metalografskim reagensima) uložene u svijetli martenzit, koji je otporan prema nagrivanju. Kako se fina lamelarna struktura perlita nije mogla vidjeti bez elektronskog mikroskopa ova mikrostruktura je nazvana trostit, prema američkom metalurgu Gerald Troostu opet je pogrešno proglašena novim strukturnim sastojkom čelika.

Iznad gornje kritične brzine hlađenja (od 600 °C/s) ne nastaje više perlit već se dobiva samo martenzit. Ako se čelik ohladi na temperaturu između A1 i A3 brzinom iznad kritične dobivaju se strukture koje pored martenzita (eventualno trostita) sadrže ferit, odnosno sekundarni cementit.



Slika 3: TTT dijagram za čelik pokazuje uvjete za stvaranje martenzita

Kada se čelik hladi brzinom između gornje i donje kritične brzine hlađenja na nižim temperaturama (između temperature stvaranja perlita i martenzita) tada se dobiva struktura sastavljena od ferita i cementita, ali različita od perlita. To je struktura međustupnja ili međustruktura nazvana bainit, prema američkom metalurgu Edgaru Bainu, koja nije jako izražena kod nelegiranih čelika. Struktura bainita razlikuje se od strukture perlita, jer je brzina difuzije atoma ugljika na ovoj temperaturi tako mala da se atomi ugljika ne mogu pomicati na veće udaljenosti i stvoriti lamele cementita. Zbog toga se umjesto lamela ferita i cementita stvaraju samo lamele ferita na čijim granicama se izdvaja cementit u obliku sitnih, kuglastih čestica vidljivih samo pomoću elektronskog mikroskopa. Razlika u strukturi između perlita i bainita posljedica je razlike u procesima njihovog nastajanja.

U ravnotežnom dijagramu željezo-ugljik austenitnu strukturu nije moguće (u potpunosti) zadržati na sobnoj temperaturi ni uz najveću brzinu hlađenja, jer nastaje neravnotežni mikrokonstituent martenzit.

Martenzitna pretvorba se javlja i u drugim sustavima npr. Cu-Sn, Fe-Ni, Au-Cd i Co-Ni.

Ona se u mnogo čemu razlikuje od perlitne reakcije ili rekristalizacije, odnosno difuzijskih procesa, koje obilježavaju nukleacija i rast kristala. Osnovne značajke martenzitne transformacije su, da je: atermička, smicajna ili displacivna, bez difuzije i autokatalitička.

Martenzitna pretvorba je atermička, jer martenzit nastaje samo pri naglom hlađenju legure ispod određene temperature M_s , dok njegova količina ovisi o temperaturi zakaljivanja.

Kod temperature M_f transformacija u martenzit je potpuna.

Martenzitna pretvorba je smicajna (displacivna), jer je proces nastajanja martenzita povezan sa smicanjem kristalne rešetke. Vidljiva potvrda smicanja može se dobiti pomoću eksperimenta kada se na poliranu površinu uzorka austenitne mikrostrukture urežu paralelne linije, a uzorak se zatim zakaljuje na temperaturu ispod M_s pri čemu nastaje martenzit, a na mjestima gdje označene linije sijeku pločice martenzita dolazi do njihovog smicanja. Smicanje ili displacivna priroda martenzitne pretvorbe tijekom reakcije stvara određena naprezanja.

Martenzitna pretvorba je proces bez difuzije, jer austenit i martenzit imaju isti kemijski sastav. Kod difuzijskih procesa kao što je reakcija stvaranja perlita dolazi do preraspodjele atoma ugljika, pa kemijski sastavi produkata i reaktanta nisu isti. Martenzitna reakcija se ne može spriječiti u pravilu ni najbržim zakaljivanjem, što znači da nema vremena za bilo kakav difuzijski proces.

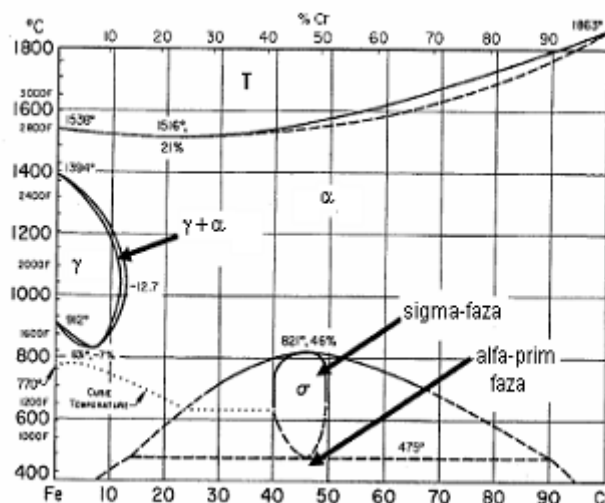
3.2. Svojstva, dobivanje i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika

Martenzitni nehrđajući čelici su legure temeljene na trojnom sustavu Fe-Cr-C. Maseni udio kroma obično je između 12 i 18 %, a ugljika od 0,15 do 1,2 %. Martenzitna mikrostruktura ovih čelika (BCT rešetka) postiže se alatropskom transformacijom austenita. Dovoljno brzim hlađenjem austenita na temperaturi M_s počinje, a na temperaturi M_f završava transformacija austenita u martenzit. Brzina hlađenja ne mora biti velika, ovi čelici su zbog visokog udjela legiranih elemenata kaljivi na zraku. Martenzitni čelici s većim sadržajem ugljika mogu, uz martenzit, u mikrostrukтури sadržavati i određenu količinu karbida. To su u pravilu alatni čelici kod kojih je primarna otpornost na abrazijsko trošenje. Konstrukcijski martenzitni nehrđajući čelici sadrže manje ugljika i kod njih je u prvom planu korozijska postojanost. Martenzitni nehrđajući čelici imaju široki raspon vrijednosti za čvrstoću i granicu razvlačenja. Granica razvlačenja može biti od 275 N/mm² u žarenom stanju, do 1900 N/mm² u gašenom i popuštenom stanju (za visokougljične vrste). Popuštanje se uvijek provodi nakon gašenja da se postigne viša žilavost i istezljivost. Glavno svojstvo martenzitnih čelika je ipak visoka tvrdoća što je temelj za dobru otpornost na abrazijsko trošenje. Općenito vrijedi da martenzitni čelici nemaju tako dobru korozijsku postojanost kao drugi nehrđajući čelici. Uzrok tome je nešto niži sadržaj kroma i viši sadržaj ugljika nego kod drugih čelika. Zato se primjenjuju u uvjetima kad se od materijala traži visoka čvrstoća i tvrdoća uz blaže zahtjeve glede korozijske postojanosti.

Zbog nižeg sadržaja kroma i drugih legirnih elemenata jeftiniji su od drugih nehrđajući čelika. Martenzitni nehrđajući čelici su feromagnetični. Primjenjuju se za lopatice parnih, plinskih i mlaznih turbina na relativno niskim radnim temperaturama, za parne cjevovode, vodne turbine, brane u kanalima sa slatkom vodom, cijevi i ventile u rafinerijama nafte, obloge valjaka za kontinuirano lijevanje i dr. Niskougljični supermartenzitni čelici koriste se za naftovode i plinovode. Čelici s višim udjelom kroma i ugljika koriste se za kirurške instrumente, pribor za jelo, zupčanike i osovine. Ne koriste se na temperaturama višim od 650°C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti. Imaju najlošiju zavarljivost od svih nehrđajućih čelika zato što pri hlađenju nakon zavarivanja u mikrostrukтури ostaje nepopušteni martenzit. Pri zavarivanju se moraju primijeniti posebne mjere opreza osobito za čelike s više od 0,1 % C.

3.2.1. Formiranje mikrostrukture martenzitnih nehrđajućih čelika

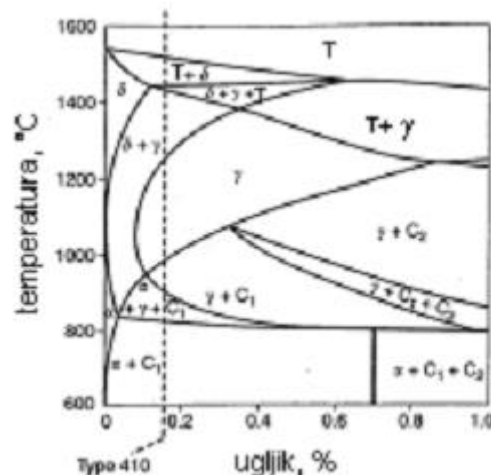
Formiranje mikrostrukture martenzitnih nehrđajućih čelika može se promatrati u sustavu željezo-krom na slici 4. Feritna faza s prostorno centriranom kubnom rešetkom (bcc) prisutna je u širokom rasponu temperatura i udjela. Austenitna faza (fcc) pojavljuje se u temperaturnom intervalu od 800 do 1400°C kod legura koje sadrže do 12,7 % kroma u području koje se, zbog specifičnog oblika, zove gama petlja. Pri ravnotežnim uvjetima hlađenja austenit iz gama petlje transformira se ponovo u ferit, a pri brzom ohlađivanju (nadkritičnom) u martenzit.



Slika 4: Fazni dijagram za sustav Fe- Cr

Dodavanjem ugljika i ostalih gamagenih elemenata u sustav Fe-Cr širi se gama petlja, stabilizira austenitna faza i olakšava transformacija austenita u martenzit.

Na slici 5 prikazan je pseudobinarni dijagram trojnog sustava Fe-Cr-C s 13 % Cr u kojem se može pratiti promjena faza tijekom skrućivanja i hlađenja do sobne temperature.



Slika 5: Pseudobinarni dijagram za trojni sustav Fe-Cr-C s 13 % Cr

Legure s udjelom ugljika između 0,1 i 0,25 % nakon skrućivanja imaju feritnu ili feritnoaustenitnu strukturu. Polaganim odvođenjem topline ferit potpuno prelazi u austenit koji se na još nižim temperaturama ponovo transformira u ferit. Osim ferita u strukturi je prisutna i određena količina kromovih karbida (Cr_{23}C_6). Ako je hlađenje brže austenit neće prekrystalizirati u ferit nego u martenzit. Transformacija počinje na temperaturi M_s , a završava na temperaturi M_f . Temperatura M_f je najčešće oko 150 do 200°C ispod temperature M_s . Temperatura M_s i M_f ovise uglavnom o sastavu čelika. Ugljik i većina drugih legirnih elemenata pomiču ih prema nižim vrijednostima. Kod većine martenzitnih čelika s udjelom ugljika između 0,1 i 0,25 % temperatura M_s je u rasponu od 200 do 400°C, pa ne postoji opasnost da se potpuna transformacija austenita u martenzit neće obaviti hlađenjem do sobne temperature. Martenzitni čelici s većim udjelom legirnih elemenata, a osobito oni koji sadrže 4 % i više Ni, imaju M_f temperaturu nižu od sobne.

Kod njih se često u mikrostrukturi uz martenzit nalazi i zaostali austenit. Zaostali austenit je ponekad poželjan u mikrostrukturi martenzitnih čelika jer, u određenim uvjetima, povišuje žilavost. Austenit ima veću gustoću od martenzita pa se pretvorbom austenita u martenzit povećava ukupni volumen.

Granica razvlačenja martenzitnih čelika u žarenom stanju (prije kaljenja i popuštanja) iznosi oko 275 MPa. Mikrostruktura se sastoji od ferita i karbida. U takvom stanju se ovi čelici daju dobro hladno oblikovati deformiranjem ili obradom odvajanjem čestica. Čvrstoća se povišuje toplinskom obradom, a kolika će biti njezina vrijednost ovisi, prije svega, o sadržaju ugljika u čeliku. Povećanjem masenog udjela ugljika rastu čvrstoća i tvrdoća, a padaju žilavost i istezljivost. Martenzitni čelici s višim udjelima ugljika mogu doseći tvrdoću od 60 HRC.

Tablica 2: Kemijski sastav martenzitnih nehrđajućih čelika

EN-oznaka		UNS broj	Tip	Maseni udio elemenata, %					
				C	Cr	Mn	Si	Ni	Ostali
X12Cr13	1.4006	S40300	403	0,15	11,5-13,0	1,00	0,50	-	-
X15Cr13	1.4024	S41000	410	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
X6Cr13	1.4000	S41008	410S	0,08	11,5-13,5	1,00	1,00	-	-
		S41400	414	0,15	11,5-13,5	1,00	1,00	1,25-2,50	-
		S41600	416	0,15	12,0-14,0	1,25	1,00	-	0,15 S; 0,6 Mo
X30Cr13	1.4028	S42000	420	0,15 min	12,0-14,0	1,00	1,00	-	-
		S42200	422	0,20-0,25	11,5-13,5	1,00	0,75	0,5-1,0	0,75-1,25 Mo; 0,75-1,25 W; 0,15-0,3 V
X14CrMoS17	1.4104			0,1-0,17	15,5-17,5	1,5			0,2-0,6 Mo
X55CrMo14	1.4110	S43100	431	0,48-0,6	13 - 15	1,00			0,5-0,8 Mo max 0,15 V
X17CrNi16-2	1.4057	S44002	440A	0,2	15,0-17,0	1,00	1,00	1,25-2,50	-
X70CrMo15	1.4109	S44003	440B	0,60-0,75	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
X90CrMoV18	1.4112			0,75-0,95	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
X39CrMo17-1	1.4122			0,33-0,45	15,5-17,5	1,5	1,00	1,00	0,8-1,3 Mo
X40CrMoVN16-2	1.4123	S44004	440C	0,35-0,5	14-16	1	1	0,5	1-2,5 Mo max 1,5 V 0,1-0,3 N
X105CrMo17	1.4125			0,95-1,2	16,0-18,0	1,00	1,00	-	0,75 Mo
X50CrMoV15	1.4116			0,45-0,55	14-15	1	1		0,5-0,8 Mo 0,1-0,2 V

3.3. Toplinska obrada martenzitnih nehrđajućih čelika

Toplinskom obradom u čelicima se izazivaju fizikalne promjene koje omogućavaju postizanje različitih mikrostrukturnih stanja, a samim time i mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće i žilavosti) u širokom rasponu vrijednosti. Tipična toplinska obrada martenzitnih nehrđajućih čelika sastoji se od žarenja u svrhu poboljšanja rezljivosti i deformabilnosti čelika u hladnom stanju, austenitiziranja s ciljem postizanja potpuno austenitne ili austenitno-karbidne mikrostrukture, nadkritičnog hlađenja pri kojem austenit prelazi u martenzit te popuštanja kojim se povisuje žilavost i duktilnost martenzitne mikrostrukture. U mikrostrukтури martenzitnih nehrđajućih čelika nakon toplinske obrade, osim martenzita, može biti karbida i zaostalog austenita. Volumni udio i veličina karbidnih čestica te količina zaostalog austenita, direktno utječu na tvrdoću, čvrstoću, žilavost, korozijsku i tribološku postojanost čelika.

3.3.1. Sferoidizacijsko (meko) žarenje

Martenzitni nehrđajući čelici najčešće se isporučuju u sferoidizacijski žarenom stanju.

U ovom stanju čelici imaju dobru rezljivost i oblikovljivost u hladnom stanju, i lakše se oblikuju u konačni (ili skoro-konačni) oblik. Naknadnim kaljenjem i popuštanjem postižu se zahtijevana eksploatacijska svojstva.

Sferoidizacijsko ili meko žarenje postupak je ugrijavanja čelika na odgovarajuću temperaturu, duljeg držanja na toj temperaturi i vrlo sporog hlađenja. Fizikalna osnova procesa je djelovanje površinskih napetosti u smislu globularizacije. Karbidi koji se nalaze u feritnoj metalnoj osnovi, zadržavanjem na temperaturi žarenja, poprimaju kuglasti oblik. Time se smanjuje tvrdoća čelika i poboljšavaju svojstva obradljivosti. Temperatura i vrijeme žarenja utječu na maseni udio i veličinu karbidnih čestica. Što je viša temperatura to je niža tvrdoća i bolja oblikovljivost čelika ali se povećava opasnost od rasta zrna što loše utječe na neka mehanička svojstva.

Na slici 6 prikazana je mikrostruktura sferoidizacijski žarenog čelika X20Cr13 na temperaturi 750°C u trajanju od 2 sata. Mikrostruktura se sastoji od kromovih karbida tipa $M_{23}C_6$, homogeno raspoređenih u feritnoj osnovi. Tvrdoća čelika je 284 HV.



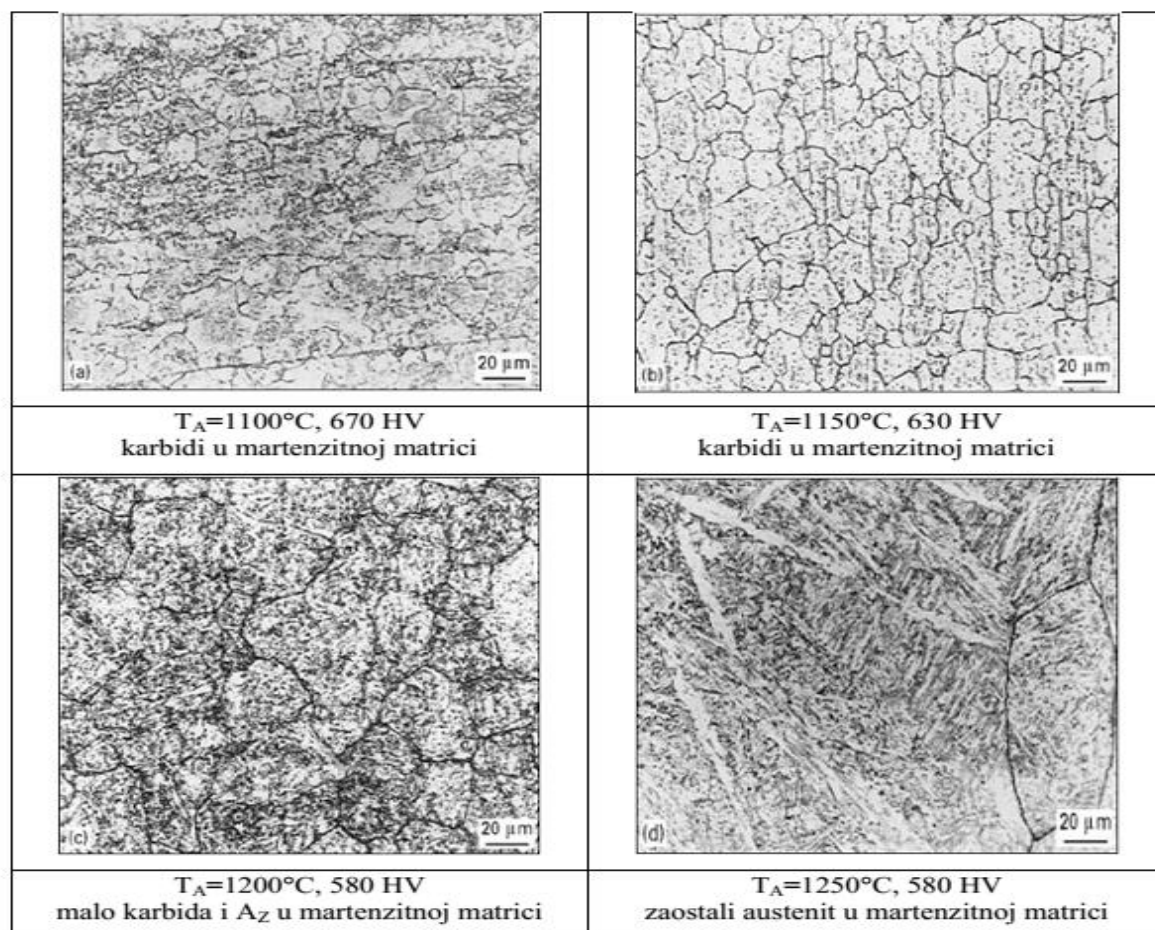
Slika 6: Mikrostruktura sferoidizacijski žarenog čelika X20Cr13 (750°C / 2 sata)

3.3.2. Austenitizacija

Za postizanje željene tvrdoće martenzitnih čelika nužno je zagrijati čelik na temperaturu austenitizacije, tj. na temperaturu na kojoj je mikrostruktura čelika potpuno austenitna ili austenitna s određenim udjelom neotopljenih karbida. Samo iz austenita, uz dovoljno brzo hlađenje, može nastati martenzit. Temperatura austenitizacije martenzitnih čelika je u rasponu od 950 do 1100°C. Na slici 7 prikazano je kako temperatura austenitizacije utječe na mikrostrukturu i svojstva čelika X45CrMoV14 nakon gašenja.

Viša temperatura austenitizacije doprinosi jačem otapanju karbida, okrupnjavanju preostalih karbidnih čestica i većoj količini legiranih elemenata otopljenih u austenitnoj metalnoj osnovi. Na višoj temperaturi povećava se opasnost od rasta austenitnih zrna. Maseni udio u austenitu otopljenih legiranih elemenata izravno utječe na temperaturu početka i završetka pretvorbe austenita u martenzit (M_s i M_f tj. na udio zaostalog austenita (A_z), tvrdoću nakon kaljenja i tvrdoću nakon popuštanja.

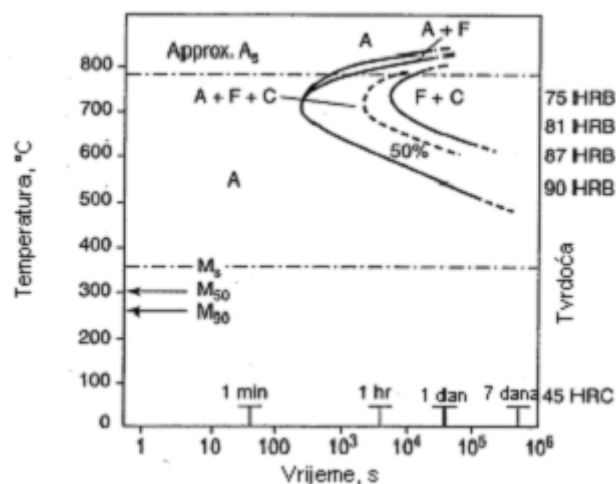
Volumni udio i veličina neotopljenih karbida utječe na veličinu i rast austenitnog zrna te na otpornost na trošenje. Osim temperature austenitizacije, važnu ulogu u postizanju željene mikrostrukture i traženih svojstava, ima i trajanje austenitizacije. U pravilu, duljim zadržavanjem čelika na temperaturi austenitizacije tvrdoća nakon gašenja blago pada.



Slika 7.: Utjecaj T_A na mikrostrukturu i svojstva čelika X45CrMoV14

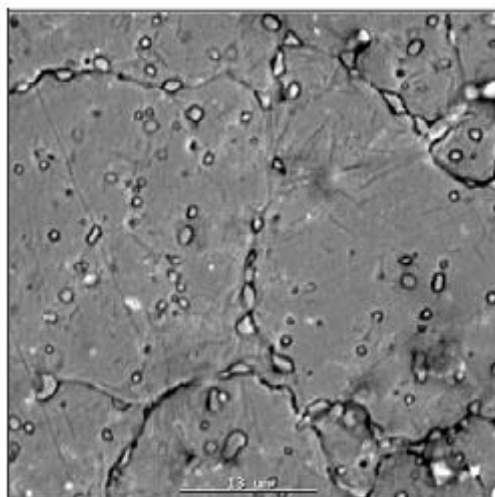
3.3.3. Gašenje

Nakon držanja na temperaturi austenitizacije, čelici se hlade dovoljno velikom brzinom da se osigura prelazak austenita u martenzit. Zbog visokog udjela legirnih elemenata većina martenzitnih čelika je kaljiva na zraku. Gašenje se uglavnom provodi u ulju da se osigura potpuni prijelaz austenita u martenzit. Veća brzina gašenja može dovesti do deformacija i pukotina, a sporije hlađenje može prouzročiti nastanak precipitata i smanjenje tvrdoće.



Slika 8.: TTT-dijagram za martenzitni čelik X15Cr13 s naznačenom M_s temperaturom

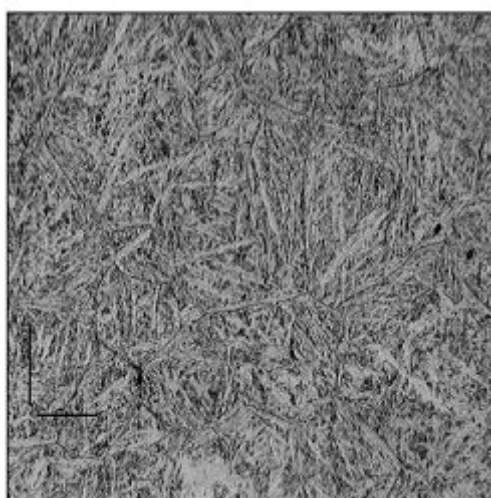
Općenito vrijedi da je M_s temperatura kod martenzitnih nehrđajućih čelika između 300 i 700°C, a M_f je 150 do 200°C ispod temperature M_s . U gašenom stanju čelik je tvrd, izrazito krhak, s puno zaostalih naprezanja, a ponekad i sa zaostalim austenitom u mikrostrukturi. Ako zaostalog austenita ima dosta, postoji opasnost od značajnijeg pada žilavosti tijekom popuštanja, kad se iz zaostalog austenita formira martenzit. Da se ovo izbjegne, čelik treba ili duboko hladiti do temperature M_f ili višestruko popuštati. Na slici 9 prikazana je mikrostruktura čelika X45Cr13, austenitiziranog na 1100°C u trajanju od 15 min i gašenog u ulju. Mikrostruktura se sastoji od martenzitne matrice, karbida tipa $M_{23}C_6$ i zaostalog austenita. Volumni udio zaostalog austenita (A_z) je oko 23%, a tvrdoća oko 653 HV.



Slika 9: mikrostruktura čelika X45Cr13

3.3.4. Duboko hlađenje

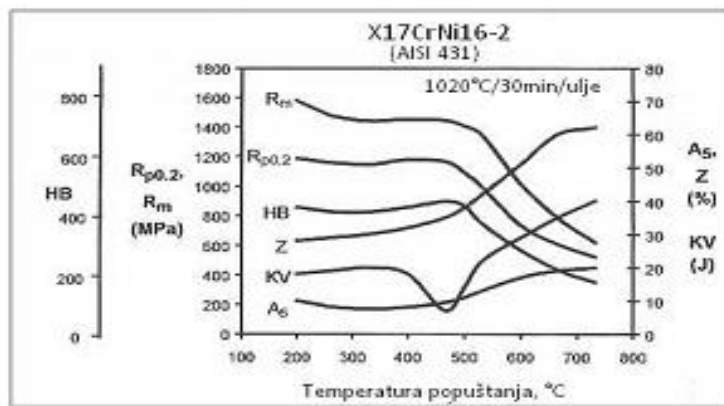
Duboko hlađenje nužno je kod martenzitnih čelika kojima je temperatura M_f ispod sobne temperature i kod kojih gašenjem do sobne temperature u mikrostrukturi ostaje veći ili manji udio zaostalog austenita. Sredstvo za duboko hlađenje je suhi led ili tekući dušik. Brzina hlađenja zaostalog austenita ne smije biti veća od $2^\circ\text{C}/\text{min}$ da se izbjegne toplinski šok. Prijelaz zaostalog austenita u martenzit na temperaturama duboko ispod ništice odvija se vrlo sporo. Čelik treba duboko hladiti u periodu od 24 do 36 sati da sav zaostali austenit prijeđe u martenzit. Na slici 10 prikazana je mikrostruktura čelika X45Cr13, austenitiziranog na 1130°C , gašenog u ulju i duboko hlađenog u tekućem dušiku. Mikrostruktura je potpuno martenzitna, a tvrdoća čelika je 741 HV.



Slika 10: Martenzitna mikrostruktura čelika X45Cr13 nakon dubokog hlađenja

3.3.5. Visokotemperaturno popuštanje

Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika u kaljenom stanju sastoji se većim dijelom od martenzita. Uz martenzit mogu biti prisutni karbidi, a vrlo često i zaostali austenit ako gašenjem nije dosegnuta temperatura M_f . U takvom stanju čelik je tvrd i krhak, s visokim zaostalim naprezanjima i praktički je neuporabiv. Smanjenje krhkosti, povećanje duktilnosti i smanjenje zaostalih naprezanja postiže se toplinskom obradom popuštanjem. Postupak popuštanja sastoji se od zagrijavanja na temperaturu popuštanja, držanja čelika na toj temperaturi i sporog hlađenja do sobne temperature. U pravilu se uvijek radi o visokotemperaturnom popuštanju. Temperatura popuštanja ovisi o vrsti čelika, uvijek je niža od temperature pretvorbe u austenit, a obično je oko 550°C .



Slika 10: Utjecaj temperature popuštanja na mehanička čelika X17CrNi16-2

3.4. Zavarivanje martenzitnih nehrđajućih čelika

3.4.1. Primjenjivi postupci zavarivanja

REL s elektrodama standardne izvedbe je uobičajeno. TIGse koristi uz istosmjernu struju i minus pol na elektrodi. Postupak je vrlo prikladan za zavarivanje cijevi malih promjera, i za prolaz u korijenu kod bilo koje veličine cijevi, te za zavarivanje ploča. Unos dodatnog metala se preporučuje radi rizika stvaranja poroznosti i pukotina, ako bi se samo pretaljivalo osnovni materijal. Unutrašnjost cijevi je potrebno ispuniti inertnim plinom kako bi spriječio stvaranje sloja željeznog oksida. Ako ne bismo osigurali zaštitnu atmosferu rastaljenog i usijanog materijala na korijenskoj strani, stvorene čestice oksida bi u eksploataciji strujale kroz cijevni sistem do turbinskih lopatica uzrokujući oštećenja.

MIG- koristi obrnuti polaritet istosmjerne struje, žica na + polu. Kao zaštitni plin koristi se argon ili helij. Mali dodaci kisika ili CO₂ dodaju se argonu ili smjesi argon - helij da povećaju stabilnost luka i da doprinesu boljoj kvaliteti zavara. Prijenos kapi u luku može biti u kratkim spojevima ili kontinuirano. Raspršeni luk ovisi o promjeru žice, debljini i stijenci, položaju zavarivanja, postotku miješanja i količini taljenja. EP se također koristi za zavarivanje martenzitnih čelika. Visok postotak miješanja (30-50%) i izgaranja Cr i ostalih legiranih elemenata može se nadoknaditi dodatkom istih u prašak. Upotrebljava se i istosmjerna i izmjenična struja.

3.4.2. Dodatni materijali

Dva se osnovna tipa dodatnog materijala koriste kod zavarivanja martenzitnih čelika;

1. Približno istog kemijskog sastava kao i osnovni materijal, da bismo dobili martenzitnu strukturu nakon zavarivanja.
2. Austenitni (AISI 300) tipovi ili Inconel metal sa sadržajem Cr i Ni za potreban omjer miješanja (kao rezultat spajanja s osnovnim materijalom), odabranog da konačni depozit osigura prihvatljivu količinu austenita koji povećava žilavost i istežljivost zavara. Primjenom austenitnog dodatnog materijala smanjuje se količina difuzijskog vodika, a time je vjerojatnost pojave hladnih pukotina također smanjena.

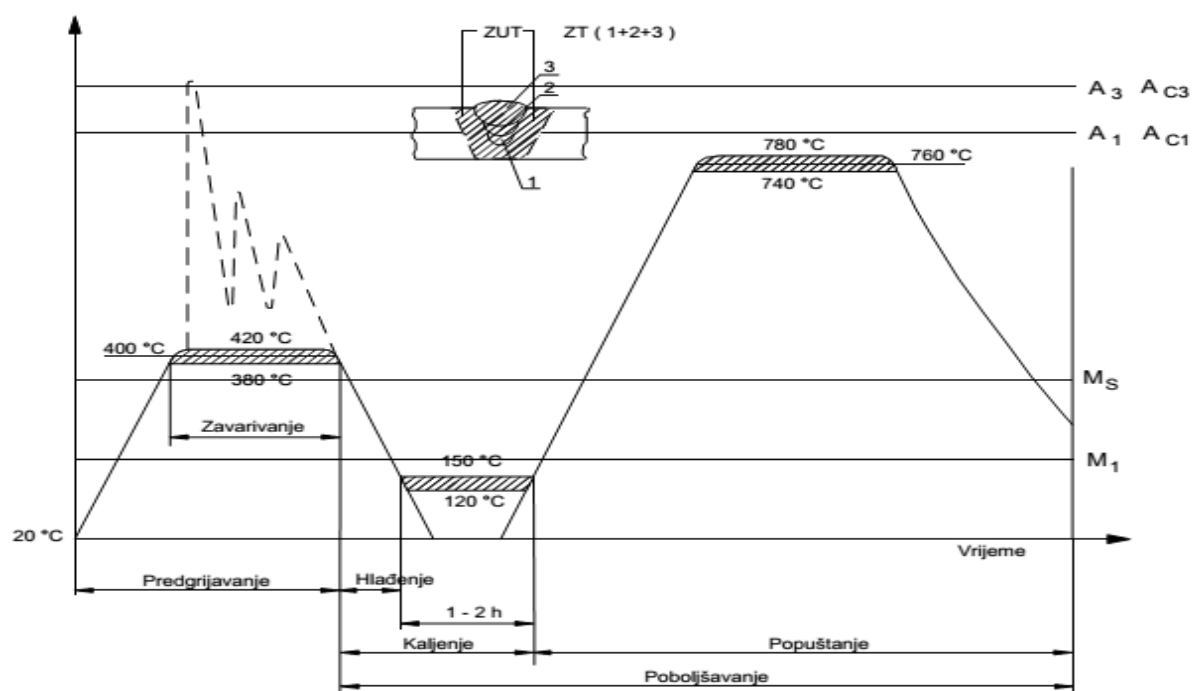
Elektrode ovog tipa se upotrebljavaju kada se ne vrši naknadna toplinska obrada. Unatoč svemu zona utjecaja topline (2-3 mm) će se ipak zakaliti na zraku, ali to može biti riješeno samopopuštanjem martenzitne strukture boravkom na visokoj radnoj temperaturi u eksploataciji.

Ako ipak koristimo dodatni materijal istog kemijskog sastava kao i osnovni materijal, zona taljenja se može naknadno toplinski obrađivati. Također zona taljenja ima isti koeficijent toplinske istezljivosti kao osnovni materijal, što je u nekim slučajevima povoljnije (napr. kod navarivanja radnih površina izloženih naglim temperaturnim promjenama), jer neće uzrokovati termička naprezanja pri zagrijavanju i hlađenju.

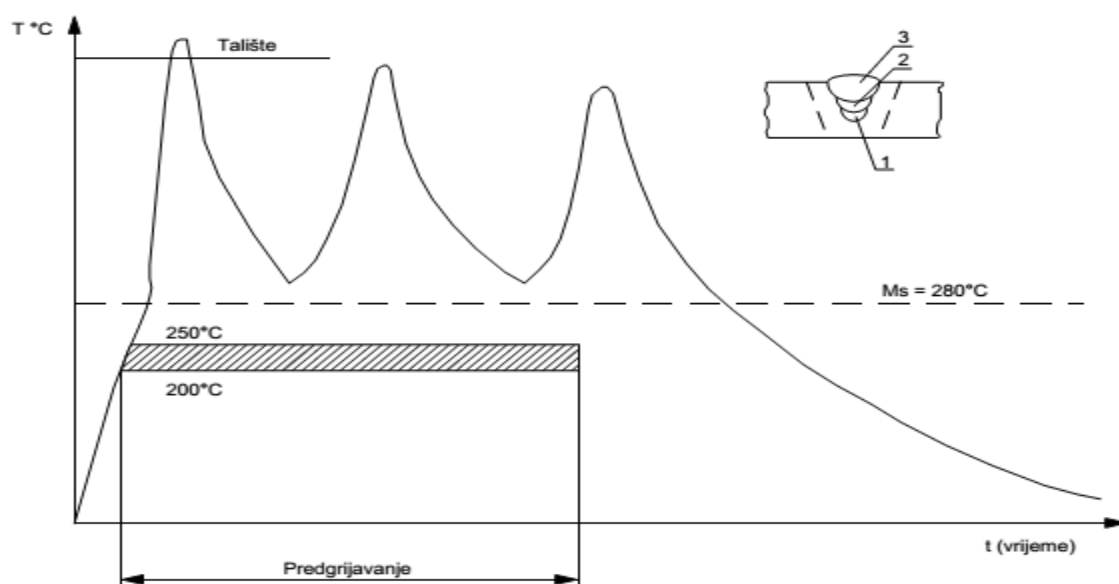
3.4.3. Zaštita od oksidacije pri zavarivanju

Cr oksid ima temperaturu taljenja 1972°C pa je potrebno osigurati zaštitu kapi u luku i kupke kao i korijenske strane zavora. Također se koriste sredstva za odstranjivanje Cr oksida s površine. Fluoridi su najefikasniji dodaci u oblozi elektrode za odstranjivanje Cr oksida. Ostatke troske s fluoridima treba brižljivo odstraniti jer mogu djelovati korozijski na metal pri povišenim temperaturama, npr. pri naknadnoj toplinskoj obradi.

Budući da su martenzitni i martenzitno - feritni čelici jako prokaljivi, to će i pri sporom hlađenju zone taljenja i zone utjecaja topline koje su bile austenitne, prijeći u martenzit. Iako predgrijavanje smanjuje brzinu hlađenja, ona će još uvijek biti dovoljna da se zona taljenja I zona utjecaja topline potpuno transformiraju u martenzit i pri usporenom hlađenju, jer su ove zone samozakaljive na zraku. Dakle, predgrijavanje i temperatura između prolaza nemaju svrhu da izbjegnu martenzitnu strukturu nakon završenog zavarivanja, već oni smanjuju nepovoljni učinak temperaturnih naprezanja pri stezanju, jer se smanjuje razlika temperature zavora i osnovnog materijala, a u izvjesnoj mjeri i granice razvlačenja, pa će i zaostale napetosti biti manje. Pri povećanoj temperaturi se povisuje istezljivost i žilavost, što djeluje povoljno. Također, viša temperatura predgrijavanja omogućava izlazak difuzijskog vodika iz zavora. Sve navedene pojave uzrokovane predgrijavanjem smanjuju vjerojatnost pojave hladnih pukotina.

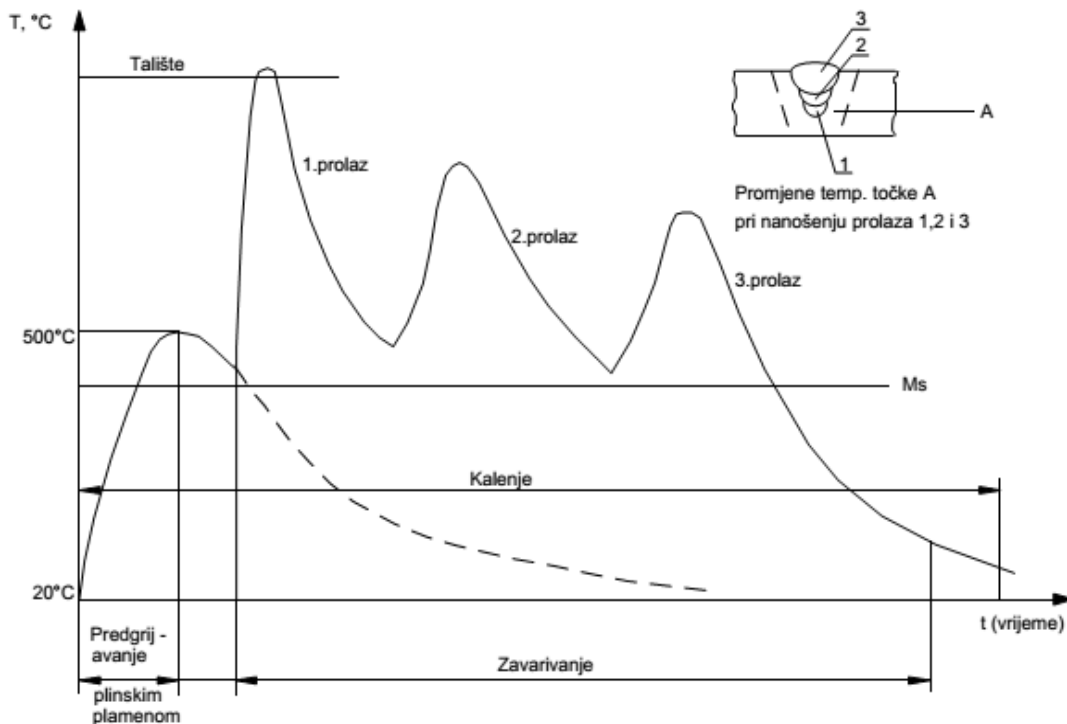


Slika 11: Ispravne toplinske operacije pri zavarivanju za martenzitne Cr čelike. Temperatura predgrijavanja treba biti iznad M_s temperature (npr. $M_s + 50^\circ\text{C}$). Nakon zavarivanja vrši se lagano hlađenje na temperaturu ispod M_f (npr. $M_f - 20^\circ\text{C}$), te zadržavanje na toj temperaturi 1 - 2 h da bi se sav zaostali austenit transformirao u martenzit, a zatim se izvodi popuštanje (ispod A_1). Temperatura predgrijavanja treba biti iznad M_s linije da bi spriječili mogućnost stvaranja martenzita u toku zavarivanja (svojstvo martenzita da se zakali na zraku).

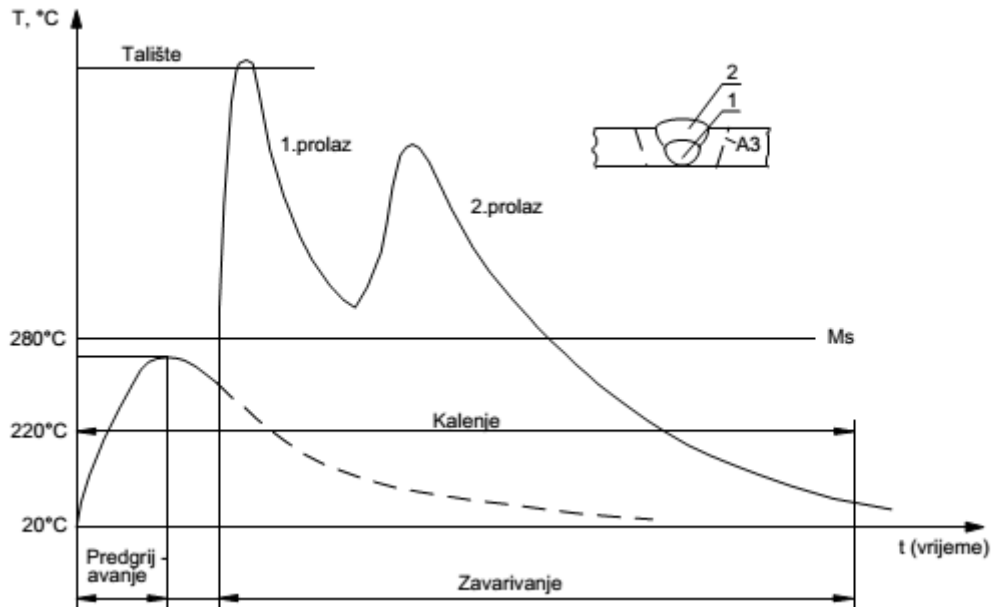


Slika 12: Zavarivanje uz stalno predgrijavanje ispod M_s za vrijeme zavarivanja zbog unosa topline u toku zavarivanja

Ipak u slučajevima zavarivanja tanjih limova, manjih komada ili pri zavarivanju onim postupcima zavarivanja kojim se unosi velika količina topline (TIG zavarivanje npr.) nije potrebno predgrijavati iznad M_s linije zbog unosa topline u toku zavarivanja, koji automatski povećava temperature zone utjecaja topline i zone taljenja iznad M_s . Temperatura predgrijavanja, općenito, treba da bude viša od M_s , a temperatura između prolaza ne bi trebala da bude viša od 420°C . Međutim uspješno zavarivanje moguće je izvesti i na drugi način; predgrijati na oko 500°C , te isključiti uređaj za predgrijavanje. Zatim se polažu svi prolazi jedan za drugim, čime osiguravamo dovoljno unošenje topline zavarivanjem, kako temperatura za vrijeme zavarivanja ne bi pala ispod M_s linije. Ako se radi o velikim unosima topline ili tanjim dijelovima predgrijavanje se može izvoditi i na temperaturi nešto ispod M_s .



Slika 13: Zavarivanje s početnim predgrijavanjem iznad M_s






Slika 14: Zavarivanje s početnim predgrijavanjem ispod M_s

Dogrijavanje ima za cilj omogućavanje izlaska difuzijskog vodika i kod debljih i upetijih zavarenih spojeva smanjivanje temperaturnih naprežanja u odnosu na slučaj potpunog ohlađivanja. Vrijeme dogrijavanja treba birati ovisno o TTT dijagramu i predvidjeti da je u tom slučaju temperature predgrijavanja, između prolaza i dogrijavanja, nešto iznad M_s , a ukupno vrijeme od hlađenja prvog prolaza do završetka zavarivanja i dogrijavanja mora završiti prije početka pretvorbe austenita u martenzit. U tom trenutku treba omogućiti hlađenje do ispod M_f (npr. za 20°C ispod M_f u vremenu od 2 h) da bi se sav zaostali austenit pretvorio u martenzit, a zatim zagrijati lokalno zavar ili čitav predmet na temperaturu popuštanja martenzita i popuštanja zaostalih napetosti, ali ispod A_c1 . Ako je predmet tanji i manje upet, tada se može nakon dogrijavanja hladiti na sobnu temperaturu ili što je za jednostavnije slučajeve također moguće hladiti od austenitizacije do sobne temperature bez dogrijavanja. Direktno hlađenje na sobnu temperaturu je najekonomičnije, ali uz rizik pojave hladnih pukotina. Postoji još mogućnost, da se temperatura za bilo koji slučaj snizi na nešto ispod M_f , drži na toj temperaturi npr. 10 sati, a zatim se hladi do sobne temperature.

Svako hlađenje do ispod M_f ili do sobne temperature omogućava pretvorbu u martenzit, pa je poslije neophodno popuštanje martenzita. Podizanje temperature predgrijavanja iz austenitnog područja odmah na temperaturu popuštanja rezultiralo bi u nepovoljnoj grubozrnatost strukturi $F + C$ (ferit + karbid).

Tablica 3. Osnovna svojstva zavarljivosti i problemi koji se mogu pojaviti prilikom izrade zavarenih konstrukcija od pojedinih vrsta nehrđajućih čelika

VRSTA NEHRĐAJUĆEG ČELIKA	ZAVARLJIVOST	PRIKAZ KARAKTERISTIČNIH PROBLEMA
FERITNI	<p>Zavarljivost feritnih nehrđajućih čelika je ograničena zbog izrazite sklonosti prema pogrubljenju strukture, što dodatno može dovesti do ubrzanijeg izlučivanja krhkih intermetalnih faza (npr. sigma faza) u području visokotemperaturnog dijela zone utjecaja topline. Nešto bolja zavarljivost kao i poboljšana korozijska postojanost dobiveni su kod tzv. superferitnih čelika. Superferitni čelici osim povišenog udjela kroma (19 – 30%) te dodatnog legiranja molibdenom, imaju vrlo niski udjel ugljika i dušika ($C + N < 0,01-0,02\%$).</p>	
AUSTENITNI	<p>Austenitni čelici dobro su zavarljivi (uz iznimku čelika koji sadrže sumpor ili selen-čelici za strojnu obradu). Ne treba ih predgrijavati prije zavarivanja. Najveći problem predstavlja mogućnost senzibilizacije tj. precipitacije kromovih karbida u temperaturnom rasponu od 425-850°C što može dovesti do pojave interkristalne korozije. Zavarljivost ovih konstrukcijskih materijala traži odgovarajuću tehnološku razinu i disciplinu, a treba voditi računa i o povećanoj sklonosti deformacijama. Naime, visoki koeficijent toplinske istezljivosti, te sniženi koeficijent toplinske vodljivosti, rezultiraju povećanom sklonošću ka deformacijama kao posljedica zavarivanja. Skloni su pojavi toplih pukotina u metalu zavara, što se javlja s jedne strane kao posljedica nečistoća u materijalu, te uslijed izražene sklonosti deformacijama odnosno zaostalim naprezanjima. Problem je danas uglavnom riješen pravilnim odabirom dodatnih materijala (4-12% delta ferita) te samom tehnikom kao i ostalim uvjetima zavarivanja.</p>	
DUPLEKS	<p>Za zadržavanje dovoljnog udjela austenitne strukture u području zavarenog spoja koriste se dodatni materijali predviđeni za zavarivanje čelika dupleks, a koji su “prelegirani” s nekoliko postotaka nikla u odnosu na dodatni materijal. U posljednje vrijeme mnogi rezultati su postignuti u izučavanju utjecaja zaštitnih plinova kod zavarivanja čelika dupleks. Pouzdano je utvrđen pozitivan utjecaj na stvaranje austenitne strukture, ukoliko se u zaštitni plin dodaje dušik. Feritizacija koja je posljedica zavarivanja, u svakom slučaju djeluje štetno, jer povećani udjel feritne strukture (i do 80 i više posto) neminovno dovodi do olakšanog stvaranja krhkih struktura u tom pojasu, do smanjenja korozijske postojanosti i dr. Feritizirani dio strukture je najkritičnije područje zavarenog spoja kod dupleks čelika. Zavarivanje je nužno izvoditi kontroliranim uvjetima u smislu unosa topline–parametara zavarivanja.</p>	

4. Kemijska postojanost nehrđajućih čelika

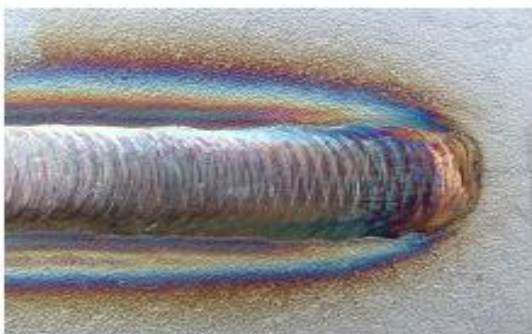
Nehrđajući čelici svoja svojstva visoke korozijske postojanosti duguju prisutnosti pasivnog oksidnog filma bogatog kromom na njihovoj površini koji nastaje spontano, prirodnim procesima oksidacije u sredinama – medijima koji sadrže dovoljno kisika. Iako izuzetno tanak, približno 1-5 nanometara ($1 - 5 \times 10^{-9} \text{m}$) i oku nevidljiv, ovaj zaštitni film čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini. Dodatno, obzirom na prirodu i spontano formiranje, zaštitni oksidni film, ima i važno svojstvo samoobnavljanja – čak i kada se, npr. u postupcima mehaničke strojne obrade, ukloni s površine, u sredinama s dovoljno kisika, gotovo trenutno, sam će se obnoviti.



Slika 13: Prikaz mehanizma samoobnavljanja pasivnog filma kromovih oksida na površini.

Ipak, nehrđajući čelici ne mogu se smatrati „neuništivima“. Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se, pod određenim uvjetima, razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena. Posebno je važno naglasiti da zavareni spojevi od nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati vrlo ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja izazvanih najčešće rupičastom korozijom, ali i ostalim lokalnim korozijskim fenomenima poput korozije u procjepu, napetosne korozije, mikrobiološke korozije, interkristalne korozije, itd. Postoje mnogobrojni uzroci koji mogu dovesti do pokretanja navedenih mehanizama korozijskog razaranja, a osim, kako je ranije navedeno, pravilnog i pažljivog odabira odgovarajuće vrste nehrđajućeg čelika za pojedinu specifičnu namjenu, tj. sredinu i eksploatacijske uvjete kojima će konstrukcija biti izložena, vrlo je važno korektno i tehnološki ispravno provođenje tehnologije zavarivanja (postupak, parametri, dodatni materijali, tehnološka disciplina itd.).

Naime, zavareni spojevi na konstrukcijama od nehrđajućih čelika, lokaliteti su izraženih strukturnih i površinskih nehomogenosti i kao takvi predstavljaju „idealno“ mjesto za pokretanje korozijskih procesa.

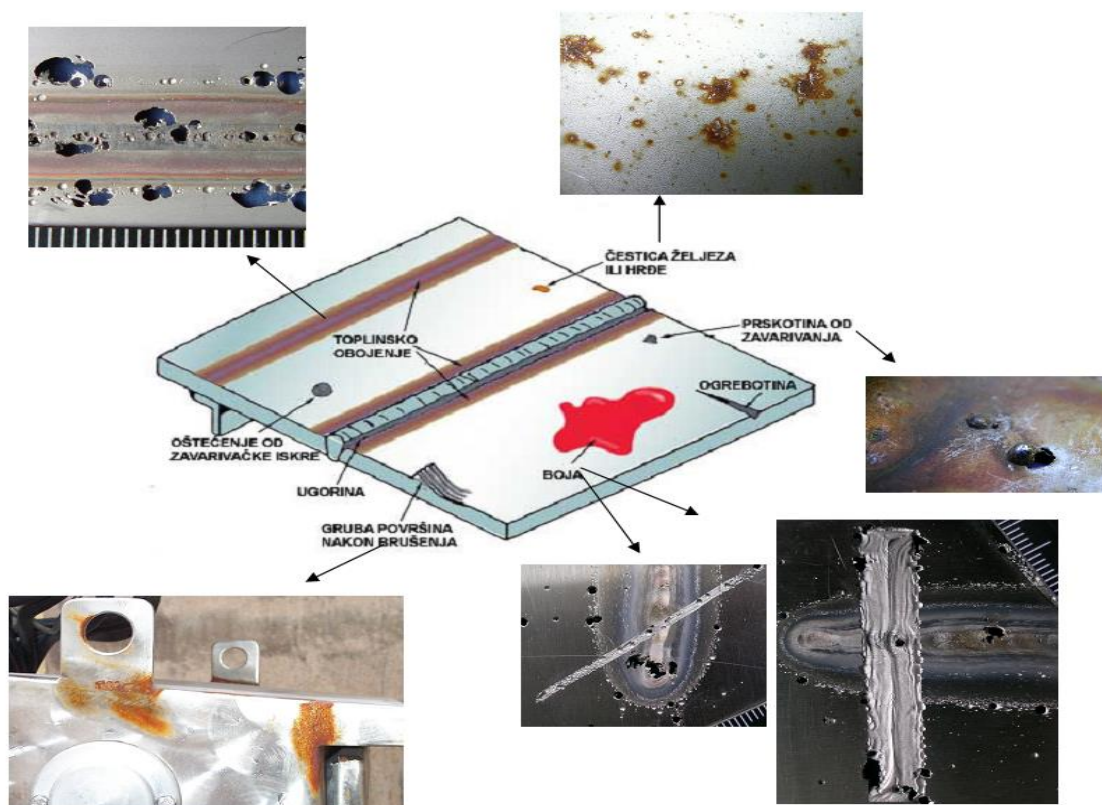


Slika 14: Obojenja površine nastala unosom topline zavarivanjem



Slika 15: Razlike u strukturi:
lijevo – osnovni metal
desno – metal zavora

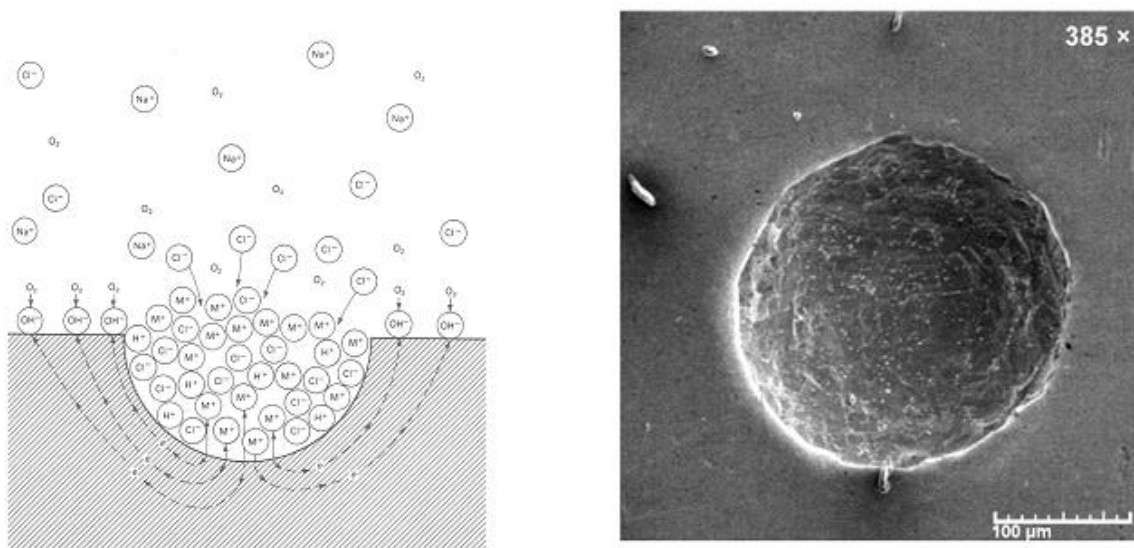
Dodatno, različiti drugi površinski poremećaji, nastali naprimjer prilikom rukovanja, izrade, montaže ili korištenja konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika, mogu jednako tako nepovoljno djelovati na sposobnost postizanja i održavanja pasivnog stanja. Slikom 16 prikazane su glavne karakteristične posljedice – korozijska oštećenja, nastala uslijed različitih nehomogenosti površine, bilo da se radi o neuklonjenim obojenjima izazvanim unosom topline tijekom zavarivanja, kontaminacijom česticama željeza, naštrecanim metalnim kapljicama ili neprimjereno gruboj mehaničkoj obradi ili neuklonjenim organskim bojama, markerima ili samoljepljivim folijama.



Slika 16: Prikaz posljedica prisutnosti pojedinih karakterističnih nehomogenosti površine.

4.1. Rupičasta korozija

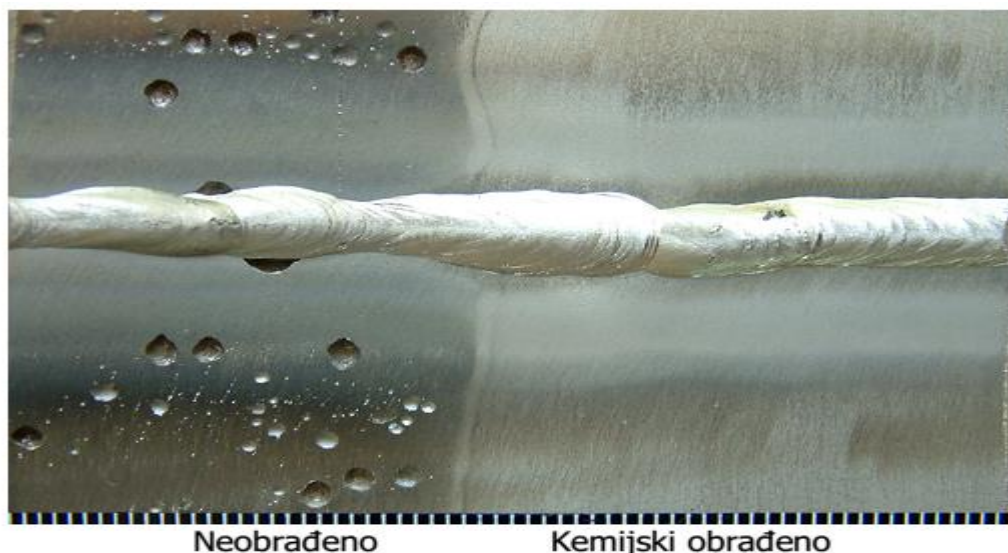
Rupičasta (pitting) korozija je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju poput nehrđajućih čelika. Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje piting koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni (Br^- , F^-) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, koje mnogi autori navode kao najvažnijeg uzročnika lokalnih procesa razaranja su anioni jake kiseline, a mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju. Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada pit nastane i pokrene se korozijski proces usko lokaliziran u području pita, dolazi do znatnih promjena u mediju unutar pita koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otpoljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima. Dodatno, unutar pita znatno se snižuje pH vrijednost. Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju pita, slika 17. Početni procesi u kojima nastupa depasivacija – uništenje pasivnog oksidnog filma i nastanak inicijalnih oštećenja predmet su mnogobrojnih istraživanja i do danas nisu u potpunosti razjašnjeni.



Slika 17: Prikaz autokatalitičkog karaktera rupičaste korozije (lijevo) i SEM prikaz rupičastog oštećenja na čeliku AISI 304L (desno).

Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine – tzv. zona toplinskih nijansi (engl. «heat tints zone»). S obzirom na prirodu (mehanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti, značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja.

Nužno je navesti u tom smislu da je obrada površine nakon zavarivanja, koja može biti neka od tehnologija mehaničke, kemijske ili elektrokemijske obrade, bitan utjecajni čimbenik koji djeluje na korozijsku postojanost zavarenog spoja, a time i konstrukcije u cjelini, slika 18.



Slika 18: Prikaz rezultata laboratorijskog korozijskog ispitivanja otpornosti na rupičastu koroziju, AISI 304L

Neki od korozijskih fenomena, poput npr. mikrobiološki poticane korozije, tj. korozije koja se javlja kao posljedica međusobne (negativne) interakcije životnih procesa različitih bakterija, medija i metalne površine nehrđajućeg čelika, također mogu poprimiti izgled oštećenja karakterističnih za rupičastu koroziju.

4.2. Korozija u procjepu

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjepa između pojedinih dijelova konstrukcije izrađene od nehrđajućih čelika mogu dovesti do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika iz medija unutar procjepa. Kod nehrđajućih čelika brojni međusobno povezani čimbenici (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu. Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno kroma) dovode unutar procjepa do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjepa. Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma koji štiti od korozije nužno neometano prisustvo kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina koja ima za posljedicu nastanak riseva, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) mogu dovesti do lokalne depasivacije

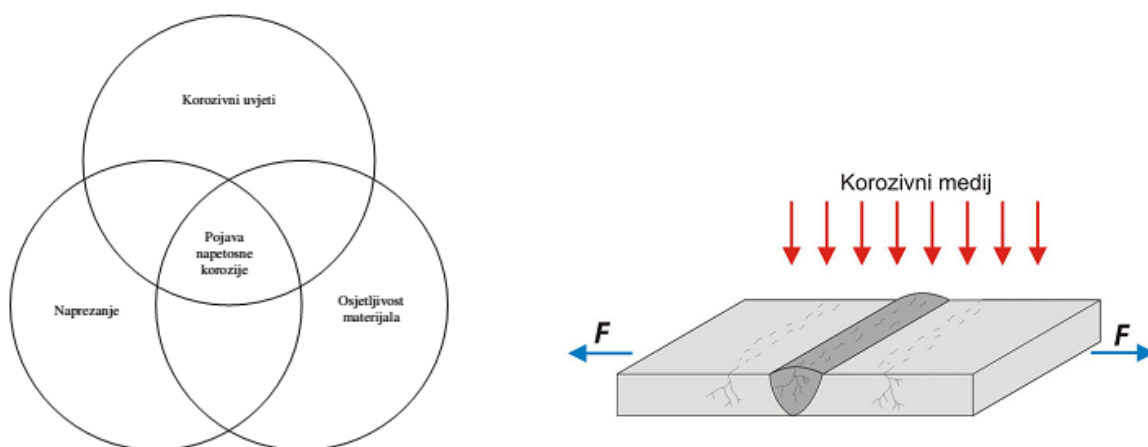
nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjepa te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjepa) i katodnih ploština (ostatak konstrukcije – izvan procjepa) do vrlo velikih brzina razaranja.



Slika 20: Makrostrukturni snimak u potpunosti razorenog područja zavarenog spoja izazvanog korozijom u procjepu, čelik AISI 316L, morska voda, nekoliko mjeseci, šavni zavareni spoj na cijevi (lijevo), prikaz mehanizma oštećivanja (desno)

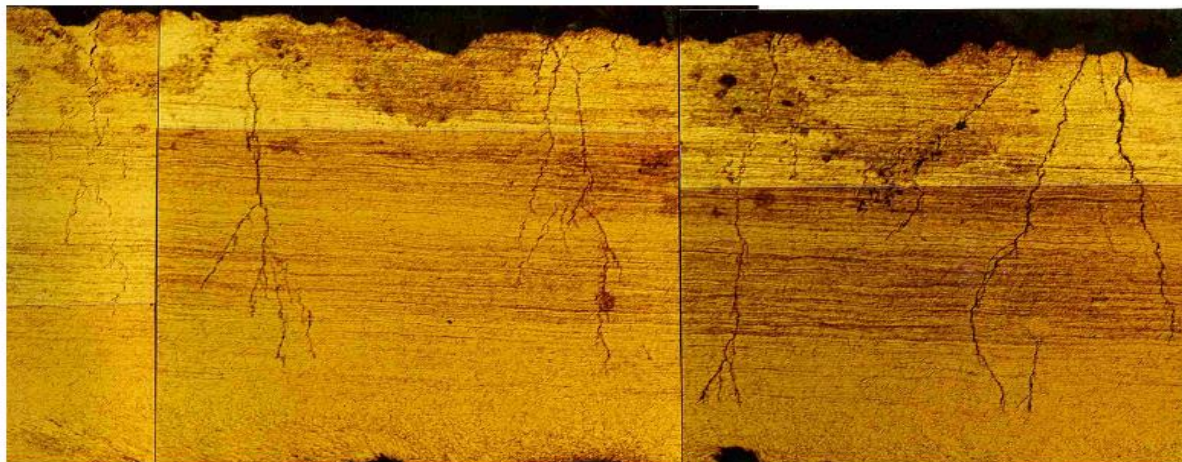
4.3. Napetosna korozija

Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija suspektnog materijala, prisutnih vlačnih napreznja i značajke medija dovode do pojave pukotina na materijalu, slika . Napetosna korozija je vrlo složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno.



Slika 22: Utjecajni čimbenici napetosne korozije (lijevo) i prikaz mehanizma procesa (desno)

Ovaj tip korozije nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napreznja, ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala napreznja i strukturne promjene. Austenitni Cr-Ni čelici posebno su osjetljivi na ovaj tip korozije. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal).



Slika 23: Transkristalna napetosna korozija

Pojedini autori ovaj vid korozije nazivaju i ekstremnom formom pitinga. Koroziju u procjepu vrlo je često moguće izbjeći odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom, bez da se mora pribjeći promjeni konstrukcijskog materijala otpornijim. Slično kao i kad je u pitanju rupičasta korozija, čelici s većim udjelima kroma i molibdena značajno su otporniji na pojavu korozije u procjepu.

Ovaj tip korozije se javlja ako su ispunjena sljedeća tri uvjeta:

- prisutnost vlačne napetosti uzrokovane zaostalim ili radnim naprezanjima,
- prisutnost klorida ili kisika u mediju,
- minimalna temperatura od 60°C ispod koje se općenito ne pojavljuje napetosna korozija (osim u izrazito kiseloj otopini).

Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su otkazi koji nastaju zbog ove vrste korozije neočekivani i nerijetko uzrokuju visoke troškove.

5. Metalografsko ispitivanje zavarenog spoja

Prvenstvena zadaća kontrole i ispitivanja kvalitete zavarenog spoja jest stvaranje uvjeta za besprijekorno izvođenje zavarenog spoja. Ispitivanje, za razliku od kontrole, provode uglavnom organizirani laboratoriji ili institucije koje se bave temeljitijim proučavanjem fenomena vezanih uz ponašanje materijala i razvoja tehnologije zavarivanja.

Za jednostavnije dokazivanje kvalitete zavarenog spoja i manje složene analize koriste se, najčešće, tri skupine ispitivanja:

- 1) Mehanička ispitivanja
- 2) Kemijska analiza
- 3) Metalografska ispitivanja

Metalografska ispitivanja su jedan od postupaka kontrole zavarenog spoja. Izvode se nakon završenog zavarivanja te dokazuju kvalitetu izvedenog posla. Za metalografsku analizu potreban je kvalitetno pripremljen uzorak, svjetlosni mikroskop te znanje i iskustvo. Metalografska ispitivanja izvode se na dvije vrste za to pripremljenih uzoraka: makroizbrusku i mikroizbrusku. Za analizu zavarenih spojeva ovi se uzorci izrađuju iz punog presjeka spoja: izrezivanjem, ulijevanjem u masu, brušenjem, poliranjem te nagrivanjem površine. Pripremljeni uzorci se analiziraju vizualnim pregledom (makroizbrusak) i pomoću mikroskopa (mikroizbrusak), povećanjima od nekoliko do više od stotinu tisuća puta. Sve što je vezano uz makroskopsko i mikroskopsko ispitivanje zavarenih spojeva metalnih materijala propisuje norma HRN EN 1321. Ta norma propisuje način pripreme uzoraka, postupak ispitivanja te glavni cilj ispitivanja. Makroskopskom i mikroskopskom analizom otkrivaju se makroskopske i mikroskopske značajke zavarenog spoja, najčešće uzetog iz ravnine okomite na smjer zavarivanja.

Značajke koje se vrednuju:

- tople pukotine
- hladne pukotine
- uzdužne pukotine
- šupljine, pore
- uključci
- nedovoljni provar
- geometrijski oblik
- zona utjecaja topline
- slojevi i prolazi
- granice zrna
- struktura zrna
- solidifikacija strukture
- priprema zavara
- usmjerenost strukture
- segregacije
- precipitati

Izvještaj o obavljenom ispitivanju mora sadržavati:

- opis ispitivanja,
- lokaciju i orijentaciju ispitnog uzorka i ispitne površine,
- postupak i proceduru zavarivanja,
- vrstu i tip nagrizanja,
- opis ispitivane površine,
- fotografije, skice i iznos povećanja.

Metalografska ispitivanja su nezaobilazna u svakom ozbiljnijem pristupu analize utjecajnih čimbenika u zavarivanju, a posebno su učinkovita u području istraživanja i potvrđivanja pojava u razdoblju eksploatacije zavarenog spoja.

6. Eksperimentalni dio

6.1. Cilj rada i provođenja ispitivanja



Pri zavarivanju metala, zbog velikog unosa topline može doći do promjene mikrostrukture osnovnog materijala. To može uzrokovati promjenu mehaničkih svojstva i korozijske postojanosti, osobito u zoni utjecaja topline i metalu zavara. Zbog toga zavareni spoj, kao osjetljivi dio konstrukcije prolazi posebna ispitivanja. Metalografska ispitivanja uključuju makroskopsku i mikroskopsku analizu na uzorcima punog presjeka spoja koja se pripremaju izrezivanjem, brušenjem i poliranjem, te nagrizanjem površine.

U radu je potrebno:

- opisati osnovni materijal i primjenjeni postupak zavarivanja X3CrNiMo 13-4 legure,
- pripremiti uzorke za makroskopsko i mikroskopsko ispitivanje,
- vizualno analizirati zavar (makroskopski),
- napraviti kvalitativnu i kvantitativnu analizu zavarenog spoja,
- ispitati mikrotvrdoću karakterističnih područja na zavaru.

6.2. Materijal za ispitivanje

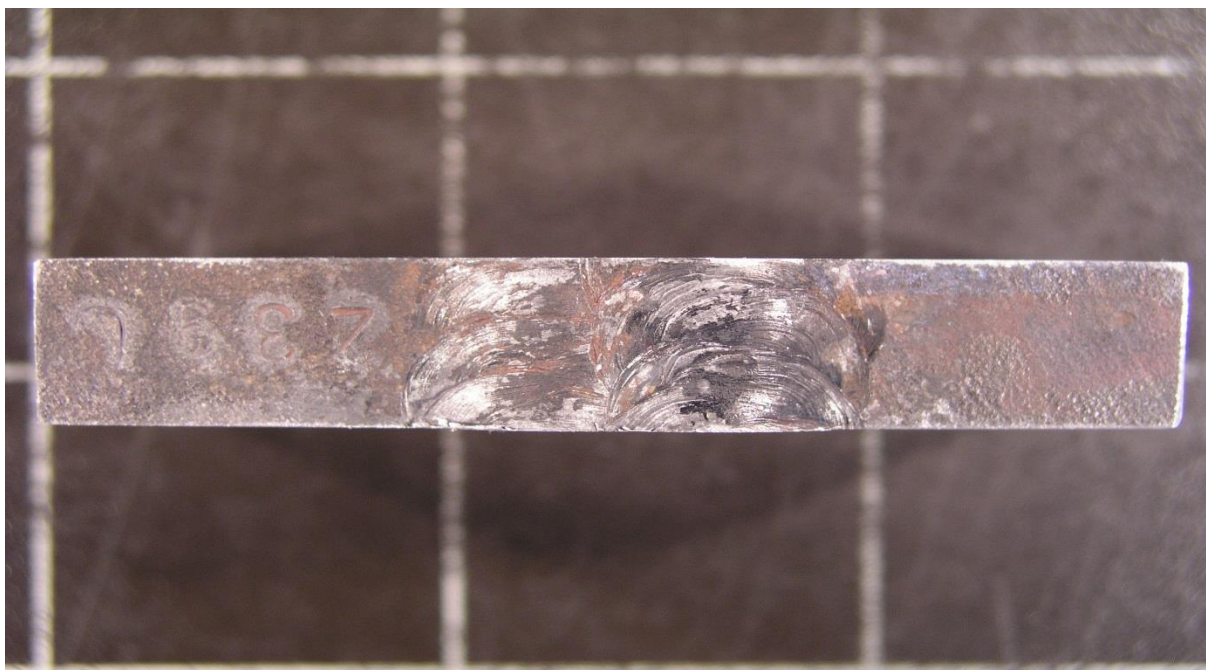
Sva ispitivanja provedena su na ispitnom uzorku čelika X3CrNiMo 13-4, debljine stijenke 30mm. Ispitni uzorak dobiven je od Zavoda za zavarivanje i tehnologiju d.o.o. , odjel ispitivanja, Mehaničko- metalografski laboratorij u Zagrebu, Rakitnica 2.

ZIT - GA - 000 - 5 - E		Umnoštavanje / Umnoštavanje bilo kojeg dijela ovog dokumenta, u bilo kojem obliku, nije dozvoljeno bez pisanog odobrenja Uprave društva ZIT d.o.o.														
 ZIT - Zavod za zavarivanje, Ispitivanje i tehnologiju d.o.o. Odjel ispitivanja Mehaničko-metalografski laboratorij ZAGREB, Rakitnica 2		IZVJEŠTAJ O MEHANIČKIM SVOJSTVIMA MECHANICAL PROPERTIES REPORT								BROJ: No: 2390-06-2014-S		DATUM: Date: 11.07.2014.				
OBJEKT Object: ATEST POSTUPKA pWPS br. TUV 06 (TEKUM d.o.o.)		PREDMET ISPITIVANJA Examined item : Uzorak: TÜV06; Postupak: zav.: 111; Pol: PF Osnovni mat.: X3CrNiMo 13-4 (t=30 mm)								VEZA NA: Related with: 7624-06-14		R. N. Work order: 14-140		LIST: Page: 1/1		
NARUČITELJ Customer:		PROPSI / UVJETI Rules / Specifications: EN ISO 15614-1								METODA ISPITIVANJA/Test method: EN ISO 572-1, EN ISO 413, EN ISO 15614-1						
OZNAKA PHENOTY Test piece shape:	DIMENZJE ISPITIVANJE Test specimen dimension:			MAX. SILA Tensile load:	DIMENZJE ZAPRTEŽE NAKON PRELOMA Test specimen dimension after fracture:			GRANICA RAZUJACEJA Yield stress:	ZATEZNA ČVRSTOĆA Tensile strength:	ISTEZANJE Elongation:	SUŽAVANJE Contraction:	SAVIJANJE Bend test: EN ISO 178, EN ISO 179, EN ISO 179-1, EN ISO 179-2		ŽILAVOST IMPACT VALUE EN ISO 148-1, EN ISO 148-2		NAPOMENA Remark:
	PRESEK Cross-section dimension:	POKRIVNA PLOŠTA Cross-sectional area:	MJEZRA O-ŽIGA Gauge length:		PRESEK Cross-section dimension:	POKRIVNA PLOŠTA Cross-sectional area:	MJEZRA O-ŽIGA Gauge length:					Vrsta probe Type of specimen:	ISO-V IMBRODIA			
Zahjevano																
C 11	19.69x15.98	314.64	-	-	265000	-	-	-	842	-	-	-	RT	-	-	OM*
C 12	19.63x15.99	313.88	-	-	264000	-	-	-	841	-	-	-	RT	-	-	OM*
C 21	19.65x15.90	312.43	-	-	266000	-	-	-	851	-	-	-	RT	-	-	OM*
C 22	19.73x15.96	314.89	-	-	265500	-	-	-	843	-	-	-	RT	-	-	OM*
TSRB-B51	30x10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60/50	180°	RT	-	Bočno san
TSRB-B52	30x10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60/50	180°	RT	-	Bočno san
TSRB-B53	30x10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60/50	180°	RT	-	Bočno san
TSRB-B54	30x10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60/50	180°	RT	-	Bočno san
VWT 0.1-1	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	73	zavar
VWT 0.1-2	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	64	zavar
VWT 0.1-3	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	65	zavar
VHT 1.2-4	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	117	ZJ/T
VHT 1.2-5	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	93	ZJ/T
VHT 1.2-6	10x8	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-20	129	ZJ/T
OSTALI UVJETI Other Conditions:																

Slika 24: Izvještaj o mehaničkim svojstvima uzorka X3CrNiMo 13-4



Slika 25: Ispitni uzorak čelika X3CrNiMo 13-4



Slika 26: Prikaz poprečnog presjeka ispitnog uzorka, $t=30\text{mm}$

6.2.1. Osnovni materijal

X3CrNiMo je nehrđajući čelik s $> 2,5\%$ Ni u materijalu i spada u skupinu specijalnih legiranih čelika.

Tablica 4: Alternativne oznake za čelik X3CrNiMo

Nemačka	USA		Brit.	Franc.	Italija	Rusija	Japan	Kina
DIN	SAE/AISI	UNS	BS	AFNOR	UNI	GOST	JIS	
X3CrNiMo13-4	CA-6NM	S41500; J91540	X3CrNiMo13-4; 425 C 11	X3CrNiMo13-4; Z 4 CND 13.4 M	X3CrNiMo13-4		SCS 5; SCS 6	1Cr17Mo

U tablici 5 naveden je kemijski sastav osnovnog materijala uzorka zajamčen od proizvođača.

Tablica 5: Kemijski sastav ispitivanog uzorka čelika X3CrNiMo

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0,05 – 0,15	0,70	1,50	0,04	0,015	12,00 – 14,00	3,50 – 4,50	0,30 – 0,70	min. 0,02

U tablici 6 su navedena mehanička svojstva osnovnog materijala, zajamčena od strane proizvođača. X3CrNiMo 13-4 može se žariti do potpuno meke strukture držanjem čelika na

temperaturi između 600 °C i 650 °C praćeno hlađenjem u peći ili laganim hlađenjem na zraku. Potrebno je voditi računa da se, pri žarenju, ne prijeđe temperatura od 825 °C.

Tablica 1: Mehanička svojstva čelika X3CrNiMo

<i>Vlačna čvrstoća, R_m [N/mm²]</i>	≤ 1100
<i>Konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2}$ [N/mm²]</i>	520-940
<i>Istezljivost [%]</i>	≥ 15
<i>Tvrdoća [HB]</i>	≤ 320

Mehaničke karakteristike mogu se poboljšati kaljenjem i popuštanjem, gdje se čelik prvo kali držanjem na temperaturi između 950 °C i 1050 °C, a zatim, hladi na zraku, ulju ili polimeru. Temperature popuštanja zavise od željene čvrstoće.

Čelik X3CrNiMo 13-4 može se dobro zavariti korištenjem svih lučnih metoda zavarivanja. Preporučeno je prethodno zagrijati radne dijelove na 150 °C, naročito kada se zavaruju debeli poprečni presjeci (> 10 mm). Poslje zavarivanja, dijelovi se popuštaju kako bi se vratila plastičnost u zoni zavarivanja. Bilo kakva nesavršenost koja je nastala pri procesu zavarivanja ili pri obradi na visokim temperaturama mora se ukloniti ili mehaničkim ili kemijskim procesima prije pasivizacije u svrhu obnavljanja korozivne otpornosti.

6.2.2. Dodatni materijal

Pri zavarivanju uzorka korišten je dodatni materijal trgovačkog naziva Bohler FOX CN 13/4, dimenzija Ø 3,2 x 450mm. U tablici 7 je prikazan kemijski sastav dodatnog materijala zajamčen od proizvođača, a mehanička svojstva su prikazana u tablici 8.

Tablica 2: Kemijski sastav dodatnog materijala dimenzija Ø 3,2 x 450 mm

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0,039	0,34	0,54	0,011	0,006	4,27	11,82	0,49	0,02

Tablica 8: Zajamčena mehanička svojstva dodatnog materijala od strane proizvođača pri 20°C

Vlačna čvrstoća [MPa]	830
Konvencionalna granica razvlačenja $R_{p0,2}$ [MPa]	610
Istezljivost [%]	15
Žilavost KV [J]	47

6.2.3. Zavareni spoj

Prema izvještaju dobivenom od ZIT- Zavod za zavarivanje, ispitivanje i tehnologiju d.o.o. , Odjel ispitivanja, Mehaničko- metalografski laboratorij u Zagrebu, Rakitnica 2, postupak zavarivanja izveden je REL metodom ili metodom 111, prikazanom na slici 26.

Ručno elektrolučno zavarivanje (REL)

Princip:

Električni luk se uspostavlja kratkim spojem – kresanjem između elektrode i radnog komada, tj. priključaka na polove električne struje (istosmjerne – Direct Current ili izmjenične – Alternating Current). Nakon toga sljedi ravnomjerno dodavanje elektrode u električni luk od strane zavarivača, te taljenje elektrode i formiranje zavarenog spoja.

Primjena:

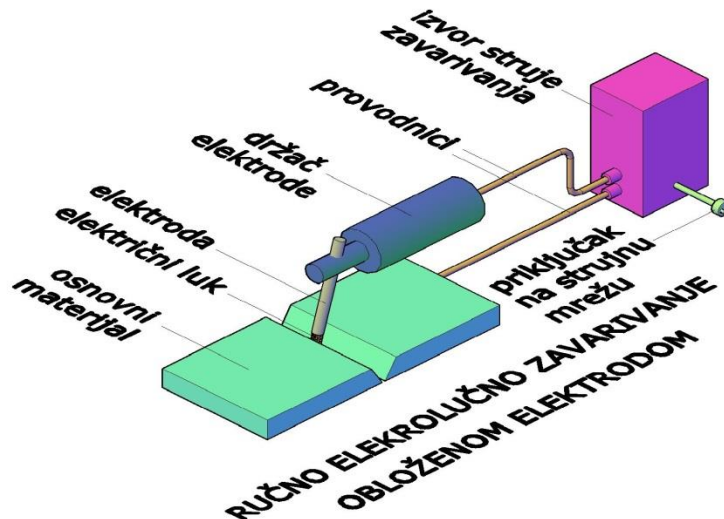
REL postupak ima široke mogućnosti primjene: kod proizvodnih zavarivanja, navarivanja i reparaturnog zavarivanja većine metalnih materijala. Ipak zbog ekonomičnosti (male brzine zavarivanja i orijentacijski 1,5 do 2 kg/depozita na sat) se primjenjuje za izvođenje kraćih zavara, obično debljine ne iznad 15 mm (20 mm) kod sučeonih zavarenih spojeva, te kraćih kutnih spojeva manje debljine zavara (gdje se obično ne traži pojačana penetracija u korijenu zavara).

Parametri: Glavni parametri kod REL zavarivanja su:

- napon zavarivanja (U), koji se tijekom zavarivanja orijentacijski kreće od 18 do 26 V;
- jakost struje zavarivanja (I), koja se pri zavarivanju kreće ovisno o promjeru elektrode (orijentacijske vrijednosti $40 \cdot \phi_{\text{elektrode}}$, A)

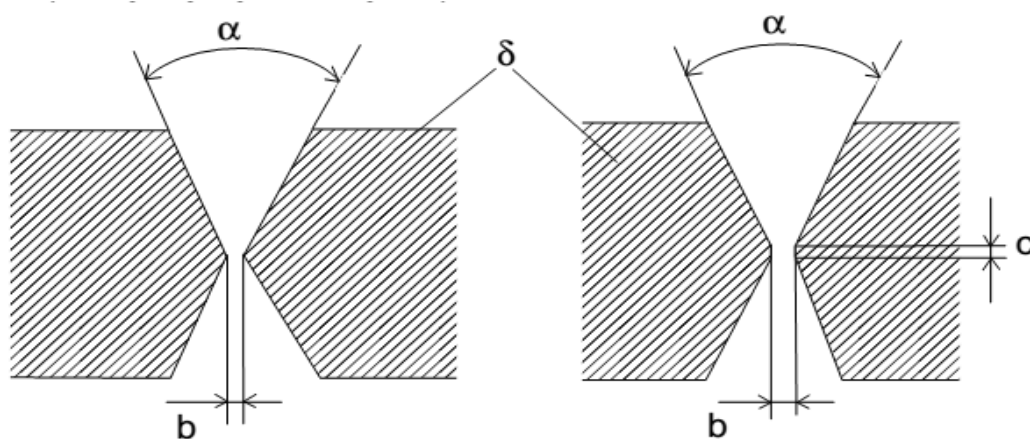
- brzina zavarivanja (v), koja se kreće ovisno o primjenjenoj tehnici zavarivanja (povlačenje ili njihanje elektrode), promjeru elektrode i parametrima zavarivanja orijentacijski od 1,5 do 2,5 mm/s.

Napon praznog hoda je najčešće 60 V. Stupanj iskorištenja energije za taljenje 0,75 – 0,85.

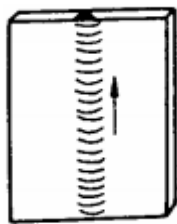


Slika 26: Prikaz elektrolučnog zavarivanja ili REL zavarivanja

Zavareni spoj izveden je u obliku X zavara s provarenim korjenom kao što je prikazano na slici 27., u PF položaju zavarivanja.

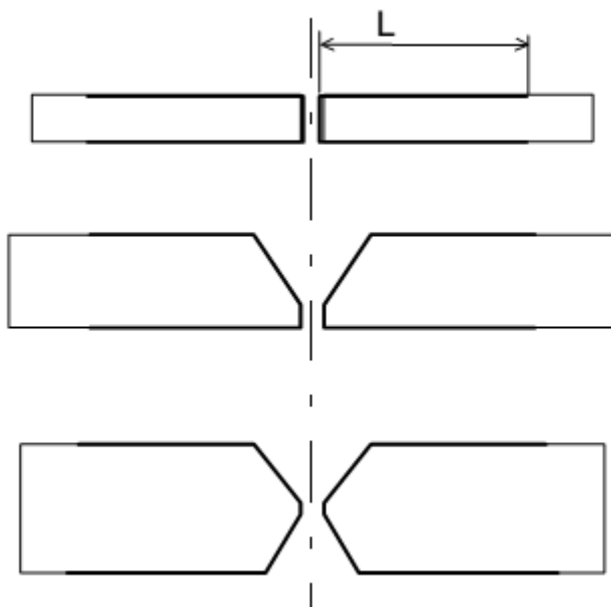


Slika 27: Prikaz X zavara za slučaj provarivanja korjena zavara



PF vertikalni (nagore)

Slika 28: PF položaj zavarivanja



Slika 29: Površine koje treba očistiti prije zavarivanja po dužini L

Predgrijavanje izvršeno je na temperaturi od 240 °C.

Nakon zavarivanja provedena je toplinska obrada žarenja u elektro-otpornoj peći.

6.3. Priprema uzoraka

Brušenje

Brušenje je izvedeno na uređaju Buehler: Phoenix Alpha.



Slika 26: Uređaj za brušenje Buehler: Phoenix Alpha

Brušenje je izvedeno u pet stupnjeva, a parametri svakog stupnja su prikazani u tablici 9. Tijekom postupka brušenja za hlađenje se koristila voda, kako nebi došlo do zagrijavanja uzoraka i promjene mikrostrukture. Nakon svakog stupnja brušenja uzorci su isprani u vodi kako bi se maknule eventualne nečistoće zaostale od brusnog papira. Pri svakom slijedećem stupnju brušenja uzorci su zakretani za 90° u odnosu na prethodni stupanj, kako bi se što bolje otklonili tragovi prethodnog stupnja brušenja.

Tablica 9: Parametri brušenja

STUPANJ	I	II	III	IV	V
PODLOGA	Brusni Papir	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir	Brusni papir
ABRAZIV	SiC	SiC	SiC	SiC	SiC
VELIČINA ZRNA	320	500	1000	2000	4000
SREDSTVO ZA HLAĐENJE	Voda	voda	voda	voda	voda
BROJ OKRETAJA [o/min]	300	300	300	300	300
SILA [N]	ručno	ručno	ručno	ručno	ručno
VRIJEME [min]	*	**	**	**	**

(* do poravnanja, ** dok se ne otklone tragovi prethodnog stupnja)

Nakon brušenja uzorci su očišćeni u vodi kako bi se uklonile moguće nečistoće koje su ostale na površini uzorka kao posljedica brušenja.

Poliranje

Poliranje je izvedeno na uređaju Struers DAP-V, dva puta uz različitu uporabu tkanina za poliranje i sredstava za hlađenje. Vrijeme svakog poliranja je bilo 3 minute.



Slika 27: Uređaj za brušenje i poliranje (Struers DAP-V)

Parametri poliranja prikazani su u tablici 10.

Tablica 10: Parametri poliranja

BROJ POLIRANJA	1.	2.
PODLOGA	Tkanina MD-DAC (Struers)	Tkanina MD-CHEM
ABRAZIVNA ČESTICA	dijamant (pasta)	OP-S Non-Dry
FINOĆA	3 μ m	0,04 μ m
SREDSTVO ZA HLAĐENJE	DILUANT MECAPREX PM	OP-S Non-Dry
BROJ OKRETAJA [°/min]	150	150
SILA [N]	Ručno	Ručno
VRIJEME [min]	3	3

Nakon poliranja uzorci se ispiru u vodi i alkoholu. Tako pripremljeni uzorci spremni su za promatranje pod mikroskopom.

6.4. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Zavoda za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu na uređaju OLYMPUS GX51.

Mikrostruktura je analizirana u nagriženom stanju.



Slika 1: Svjetlosni mikroskop OLYMPUS GX51

6.4.1. Kvalitativna analiza mikrostrukture

6.4.1.1. Nagriženo stanje

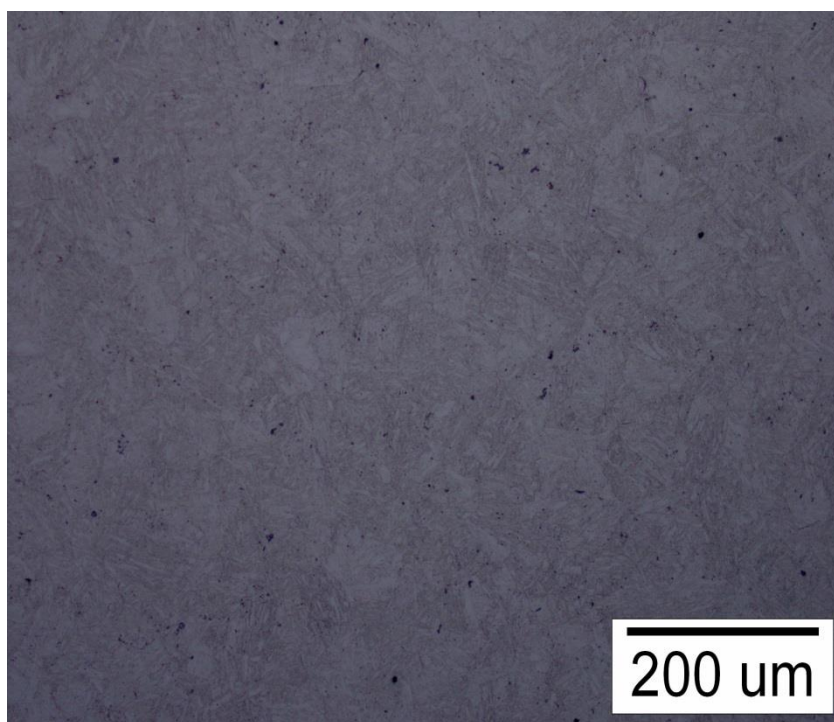
Kvalitativna analiza mikrostrukture provedena je u nagriženom stanju. Mikrostruktura ispitnih uzoraka izazvana je elektrolitičkim nagrivanjem u 10% oksalnoj kiselini (etan-dikarboksilna kiselina, $\text{HOOC-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kako je prikazano na slici 29.



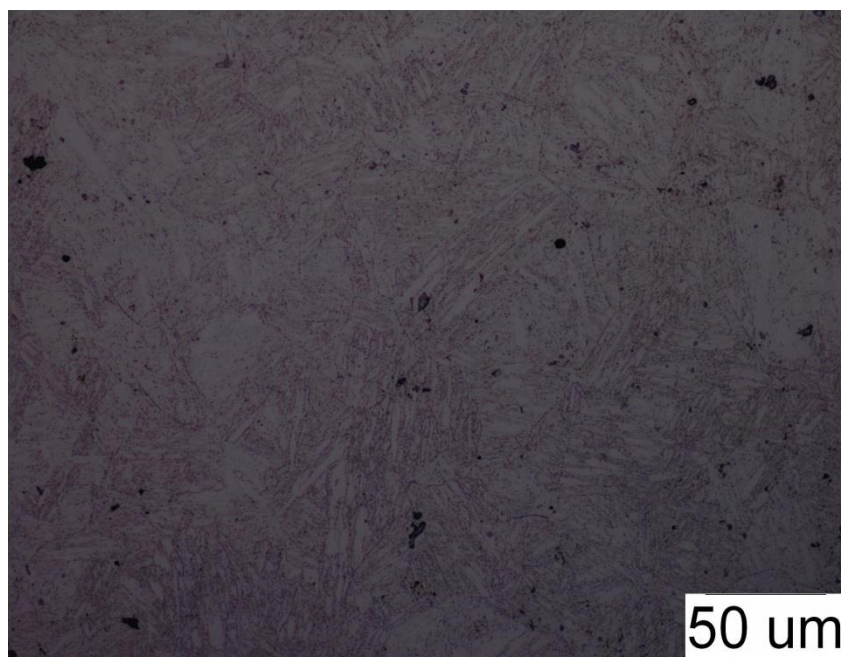
Slika 29: Elektrolitičko nagrivanje u 10% oksalnoj otopini

Ukupno trajanje nagrivanja bilo je 30 sekundi. Nakon nagrivanja uzorci su isprani u vodi i alkoholu. Nagrivanje je dalo željene rezultate tj. otkrivena je tražena mikrostruktura materijala. Na sljedećim slikama prikazana je dobivena mikrostruktura za ispitivani uzorak.

Mikrostruktura uzorka za svaki ispitivani dio uzorka snimana je s povećanjem 200x i 500x na uređaju OLYMPUS GX51. Slike 30 i 31 prikazuju mikrostrukturu osnovnog materijala X3CrNiMo 13-4 u nagrivenom stanju.

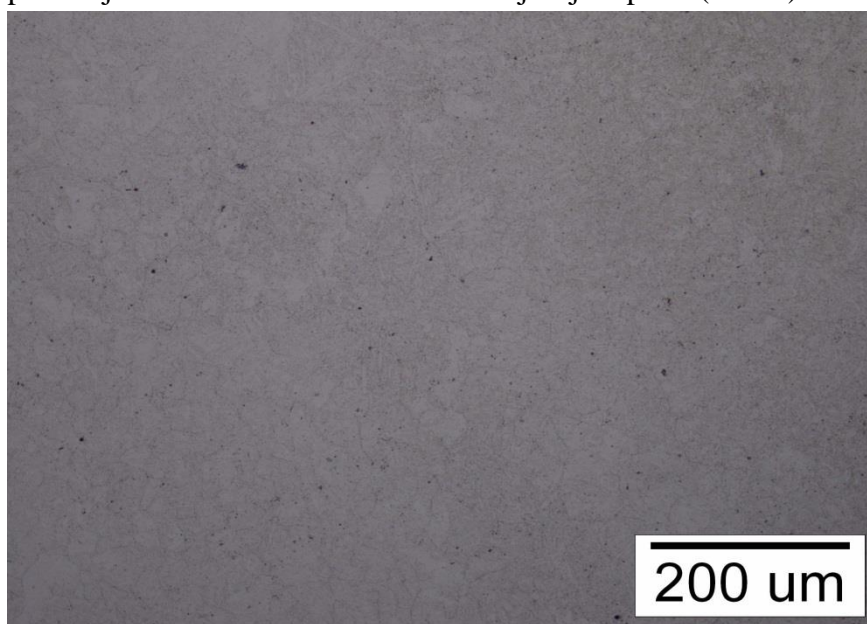


Slika 30: Mikrostruktura osnovnog materijala, sredina, desno

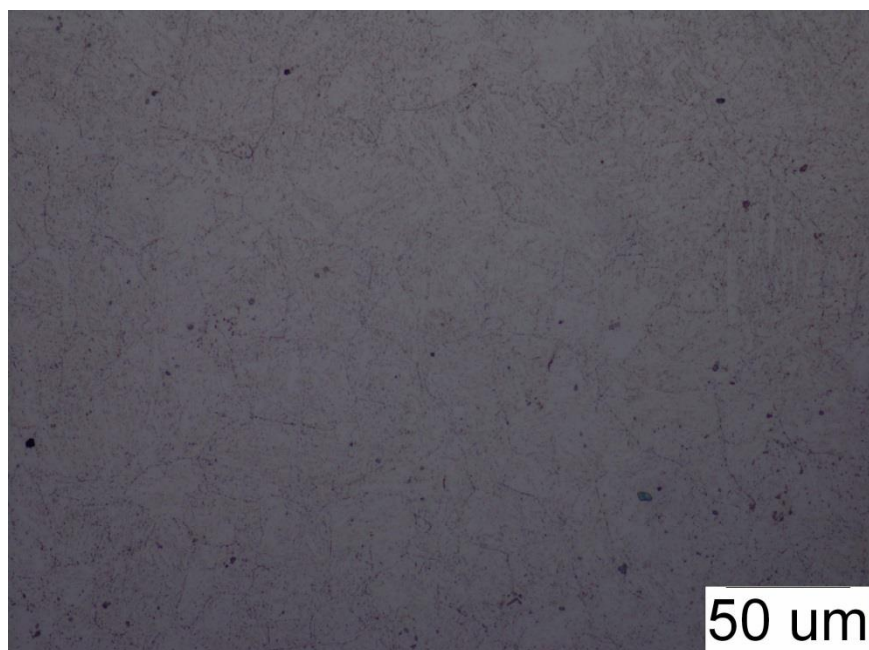


Slika 31: Isto kao slika 30 uz veće povećanje

Slike 32 i 33 prikazuju mikrostrukturu unutra zone utjecaja topline (ZUT).

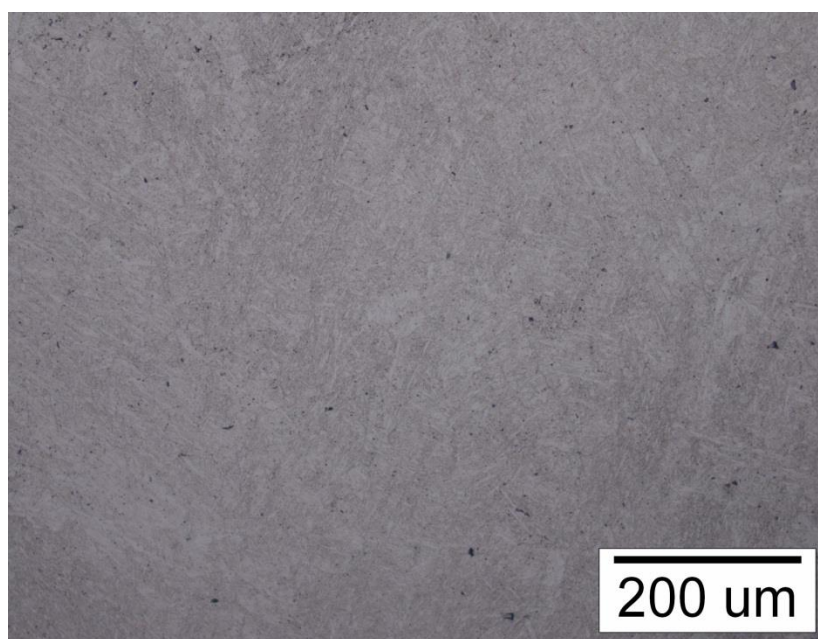


Slika 32: Mikrostruktura zone utjecaja topline, sredina, desno

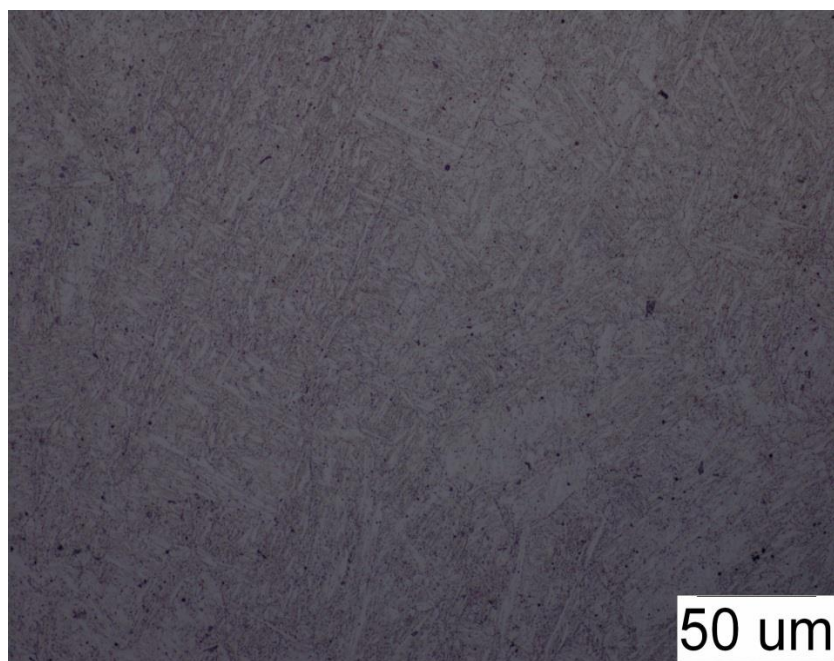


Slika 33: Isto kao slika 32 uz veće povećanje.

Slike 34 i 35 prikazuju mikrostrukturu korjena metala zavora.

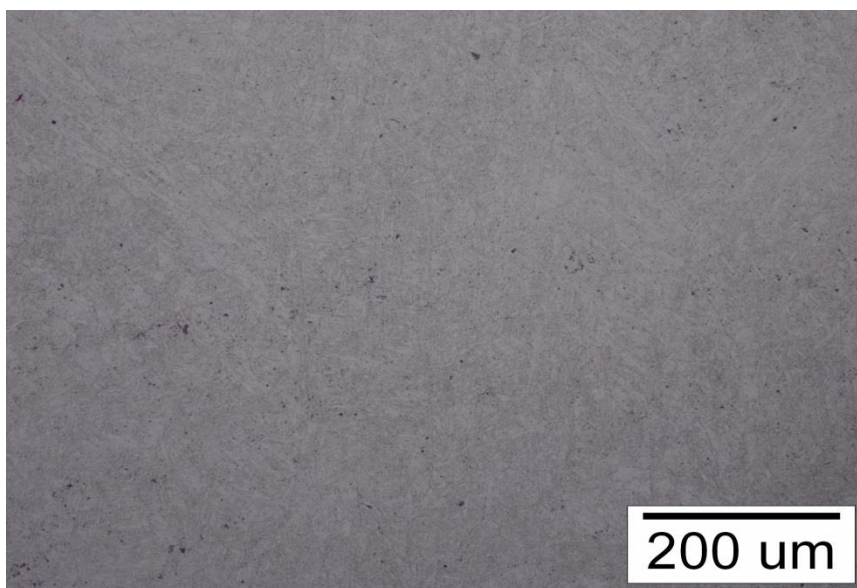


Slika 34: Mikrostruktura korjena metala zavora

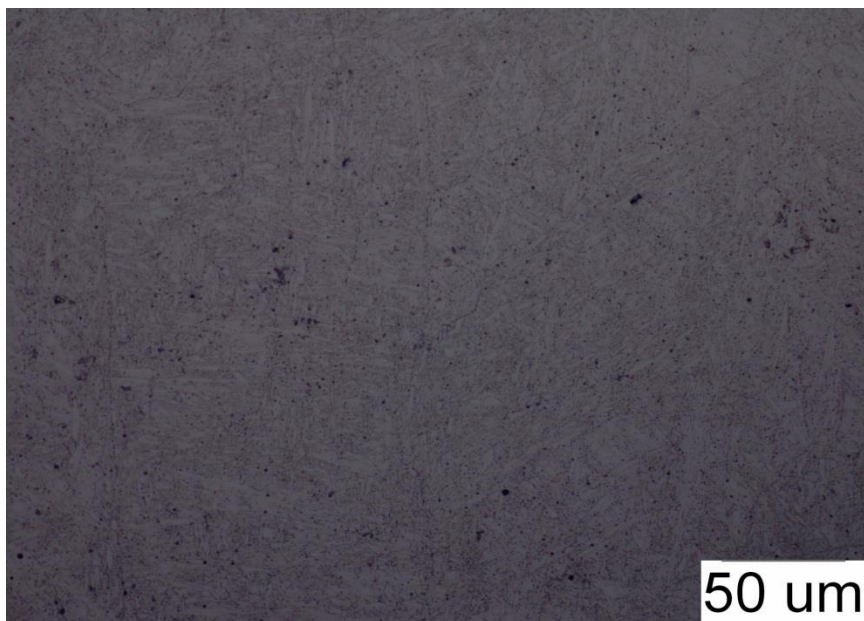


Slika 35: Isto kao slika 34 uz veće povećanje

Na slikama 36- 39 prikazana je mikrostruktura tjemena metala zavora.

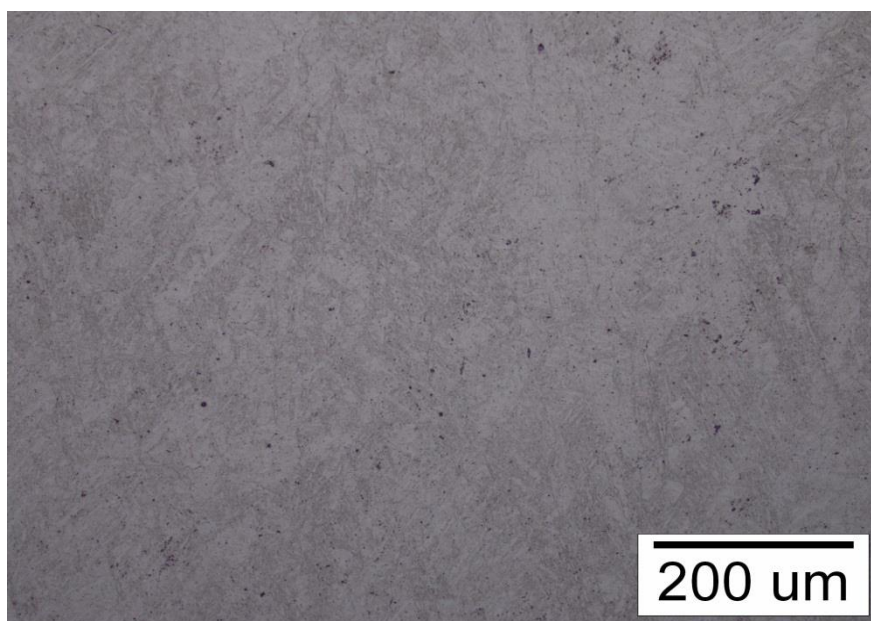


Slika 36: Mikrostruktura metala zavora u tjemenu

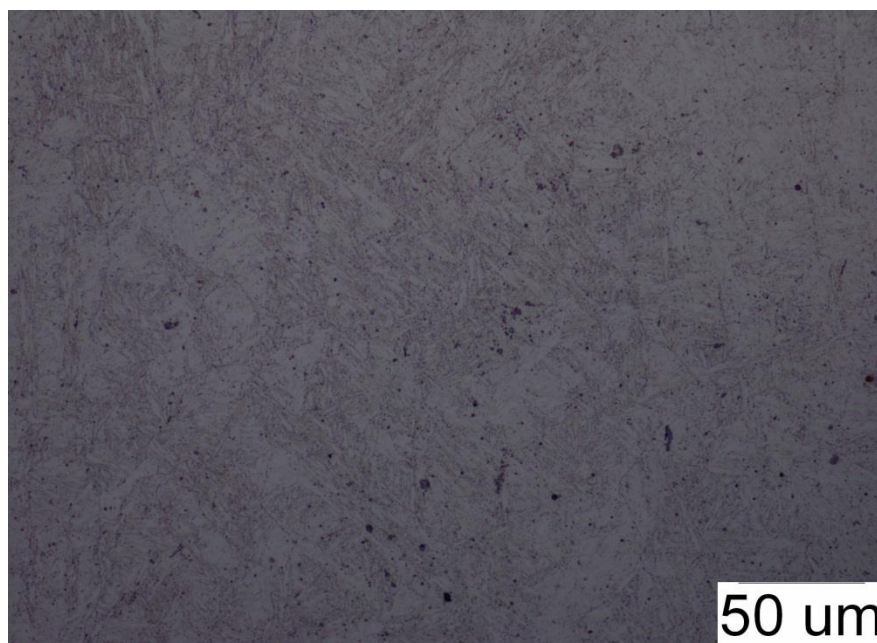


Slika 37: Isto kao slika 36 uz veće povećanje

Slike 38 i 39 prikazuju mikrostrukturu metala zavara u korjenu zavara.



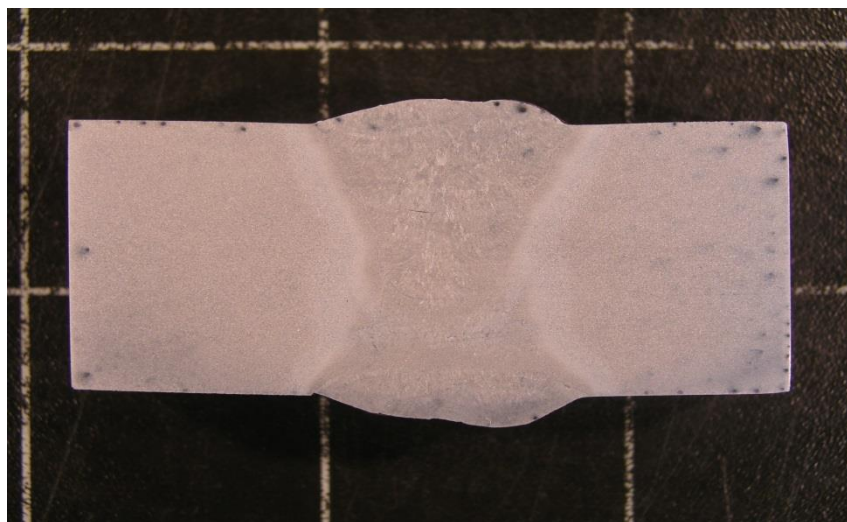
Slika 38: Mikrostruktura metala zavara u korjenu



Slika 39: Isto kao i slika 38 uz veće povećanje

Nakon prvotnog nagrivanja površine uzorka, izveden je još jedan postupak elektrolitičkog nagrivanja u 10% Oksalnoj kiselini, nakon čega su snimljene snimke makrostrukture prikazane na slikama 40-42.

Postupak nagrivanja je proveden pri struji jačine 2A i naponu od 8V u trajanju od 5 minuta.



Slika 40: Makro nagriženi uzorak zavarenog spoja (1)



Slika 41: Makro nagriženi uzorak zavarenog spoja (2)

6.4.2. Kvantitativna analiza mikrostrukture

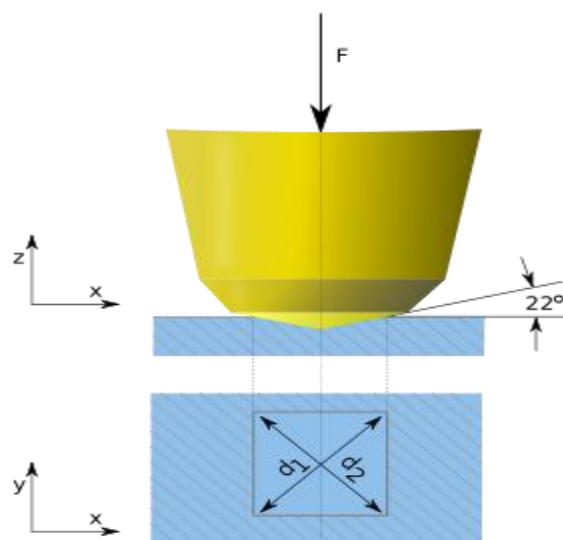
Broj i udio određenih faza

6.4.2.1. Volumni udjeli mikrostrukturnih faza

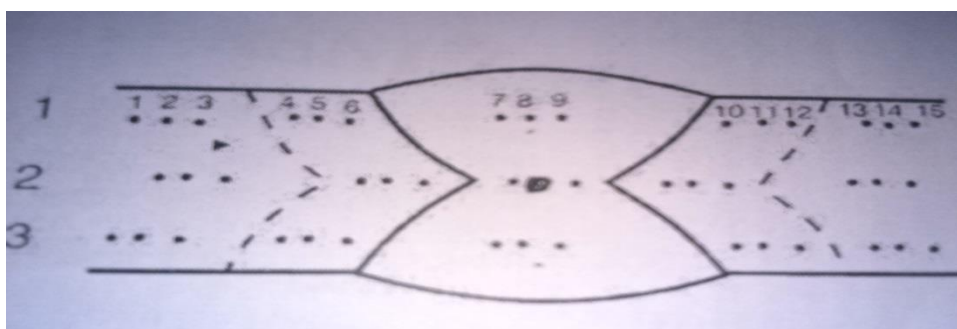
6.4.2.2. Mikrotvrdoća, HV 10

Mikrotvrdoća HV 10 je mjerena metodom po Vickersu na osnovnom materijalu X3CrNiMo 13-4 i dodatnom materijalu Boehler FOX CN 13/4 na debljini stijenske od 30mm.

Tvrdoća po Vickersu je mjera otpornosti što ga neki materijal pruža prodiranju dijamantne četverostrane piramide s vršnim kutom od 136° , opterećene silom F (N). Taj je vršni kut odabran prema čeličnoj kuglici promjera D (mm), koja se koristi kod ispitivanja tvrdoće po Brinellu, a ostavlja udubljenje promjera $d = 0,375 D$ (to odgovara prosječnoj vrijednosti donje i gornje granice promjera udubljenja, koje se kreće od 0,25 do 0,5 promjera kuglice D , unutar kojih su upotrebljivi rezultati ispitivanja tvrdoće po Brinellu). Udubljenje piramide daje kvadrat na površini uzorka, ali zbog netočnosti rada, nesavršenosti uzorka i sličnog (često puta je kvadrat iskrivljen), mjere se obje dijagonale kvadrata (d_1 i d_2) i uzima se srednja vrijednost dijagonale d .



Slika 40: Prikaz mjerenja tvrdoće po Vickersu



Slika 41: Shematski prikaz mjesta na kojima je izmjerena tvrdoća

Tablica 11: Rezultati mjerenja tvrdoće pri opterećenju HV 10 za uzorak

br.2390 prema slici 41

IZBRUSAK br.2390	Točka mjerenja	1	2	3
Osnovni materijal	1	270	283	287
Osnovni	2	287	292	283

materijal				
Osnovni materijal	3	297	301	283
ZUT	4	306	297	306
ZUT	5	306	317	311
ZUT	6	318	317	311
Zavar	7	306	311	306
Zavar	8	297	311	306
Zavar	9	306	311	301
ZUT	10	318	306	306
ZUT	11	318	297	306
ZUT	12	306	301	306
Osnovni materijal	13	287	297	283
Osnovni materijal	14	287	306	283
Osnovni materijal	15	297	293	283



Slika 42: Primjer otiska koji ostavlja penetrator u osnovnom materijalu X3CrNiMo 13-4

7. Analiza mikrostrukture

7.1. Osvrt na analizu mikrostrukture

Makroanalizom zavarenog spoja uzorka martenzitnog čelika X3CrNiMo 13-14 kao osnovnog materijala i dodatnog materijala, Boehler FOX CN 13/4, utvrđena je jasna geometrija zavar. Zavareni spoj je vidljivog X oblika zavora. Prema skici pripreme i polaganja sloja, navodi se deset prolaza zavora što uz način nagrizanja koji smo primjenjivali, nije moguće ustvrditi.

Mikrostrukturalnom analizom osnovnog materijala u nagriženom stanju uočene su sitne, usmjerene nakupine nemetalnih uključaka kod uzorka. Volumni udio ovih nakupina je u materijalu zanemarivo mali. Zone utjecaja topline praktički nema.

Nakon izvršenih mjerenja tvrdoće HV 10 rezultati su analizirani i uspoređeni. Računanjem srednje vrijednosti tvrdoće iz tablice 11 osnovnog materijala, zone utjecaja topline i metala zavara uzorka čelika X3CrMoNi 13-4, najveće vrijednosti tvrdoće, pojavile su se u zoni utjecaja topline, a zatim u samom zavaru tj. zoni taljenja. Razlike u vrijednostima tvrdoće između osnovnog materijala, zone utjecaja topline i metala zavara nisu velike, ali je bitno za primjetiti kako su najniže vrijednosti tvrdoće ostvarene u osnovnom materijalu. Također nema značajnije razlike u vrijednostima tvrdoće u tjemenu, sredini i korijenu zavara.

8. Zaključak

9. Literatura

- [1] Filetin, Kovačićek, Indof, Svojstava i primjena materijala, Zagreb, 2002.
- [2] JURAGA, I., ŠIMUNOVIĆ, V., ŠPANIČEK, Đ.: Contribution to the study of effects of surface state of welded joints in stainless steels upon resistance towards pitting corrosion,
- [3] http://www.celici.rs/Specifikacije%20materijala/1.4000/1.4313_X2CrNi18-9.pdf

- [4] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Martenzit>
- [5] Fizikalna metalurgija I, dr.sc. Tanja Matković, dr.sc. Prosper Matković, www.simet.unizg.hr, 2011.
- [6] Specijalni čelici, dr. sc. Stjepan Kožuh, doc., Metalurški fakultet, www.simet.unizg.hr, 2010.
- [7] Strojarski priručnik, Bojan Kraut, Tehnička knjiga Zagreb 2009.
- [8] Metali, www.ffri.uniri.hr, 2011.
- [9] http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1383571615-0-ssnc_3i4_pred_tekst.pdf
- [10] <http://afrodita.rcub.bg.ac.rs/~rzoran/VDj-TO.pdf>
- [11] Ispitivanje materijala, doc. dr. sc. Stoja Rešković, Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, www.scribd.com/doc, 2011.
- [12] https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_2326.doc
- [13] Zavarivanje I, izv. prof. dr. sc. Duško Pavletić, dipl. ing., Tehnički fakultet Rijeka, 2011
- [14] "Materijali I", Izv. prof. dr. sc. Loreta Pomenić, www.riteh.uniri.hr, 2011
- [15] "Osnovni postupci zavarivanja", www.ram-rijeka.com, 2012.
- [16] J. R. DAVIS: ASM Specialty Handbook – StainlessSteels, ASM International, Materials Park, 1994., p. 133 – 146.
- [17] <http://www.sfsb.unios.hr/kth/zavar/tii/polož.pdf>
- [18] <http://www.iss.rs/images/upload/prezentacije/Novi%20standardi%20za%20zavarivanje.pdf>
- [19] http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1381831172-0-ssnc_3_vjezba.pdf
- [20] http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1352739925-0-pmm_i_pred.pdf
- [21] http://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1383571661-0-ssnc_3i4_pred_prez.pdf
- [22] Slobodan Kralj: Skripta za učenje iz kolegija Zavarivanje I, FSB, Zagreb
- [24] www.fsb.hr/zavkon

